



THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne

pour le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Mention : Physique

École Doctorale Sciences De La Matière (SDLM)

présentée par

Sébastien Le Roux

préparée à l'unité de recherche UMR 6251
Insitut de Physique de Rennes (IPR)
UFR Sciences et Propriétés de la Matière (SPM)

Effet Marangoni aux interfaces fluides

**Thèse soutenue à Rennes
le 10 juillet 2015**

devant le jury composé de :

Emmanuelle RIO

Maître de conférences - Université Paris-Sud 11 / *rappor-
trice*

Laurence TALINI

Maître de conférences - Université Paris 6 / *rapportrice*

Christophe JOSSERAND

Directeur de recherches CNRS - Université Paris 6 /
examineur

David QUÉRÉ

Directeur de recherches CNRS - ESPCI / *examineur*

Matthieu ROCHÉ

Chargé de recherches CNRS - Université Paris 7 / *exami-
nateur*

Isabelle CANTAT

Professeur - Université Rennes 1 / *co-directrice de thèse*

Arnaud SAINT-JALMES

Directeur de recherches CNRS - Université Rennes 1 /
directeur de thèse

Résumé

Nous présentons au cours de ce manuscrit diverses expériences de dépôt de tensioactifs solubles dans l'eau à l'interface entre deux fluides. Après quelques développements théoriques, nous étudions l'étalement de tensioactifs solubles déposés à une interface eau/air. Nous présentons au cours de cette partie deux configurations expérimentales dans lesquelles ces molécules exhibent une vitesse caractéristique d'écoulement induit ainsi qu'une distance finie d'étalement dépendant de la CMC du surfactant utilisé, qui se traduit par l'apparition d'une tache centimétrique à la surface de l'eau. Nous mettons alors au point un protocole de mesure simple et rapide de CMC utilisant notre dispositif expérimental. À cet étalement s'ajoutent une déformation verticale de l'interface, la mise en place d'une double recirculation toroïdale, ainsi qu'une instabilité hydrodynamique de surface tout autour de la tache. La deuxième expérience porte sur l'étalement de tensioactifs solubles à une interface eau/huile. Dans cette expérience, les déformations verticales induites par l'étalement peuvent devenir très importantes, si bien que sous certaines conditions cette déformation crée un trou dans la couche d'huile. Nous nous penchons donc sur l'étude de ces déformations verticales, ainsi que sur les caractéristiques de ce cratère. Enfin, la dernière partie traite du dépôt d'une goutte de Triton X-100 à la surface de l'eau. Ce tensioactif possède la propriété de gélifier lorsqu'il est hydraté, ce qui lui permet de flotter. On observe alors un phénomène d'auto-propulsion de la goutte. Nous nous intéressons plus particulièrement à la structure microscopique de cette phase gel, ainsi qu'aux trajectoires erratiques empruntées par la goutte.

Abstract

We report experiments about the deposition of water soluble surfactants at the interface between two fluids. After some theoretical developments, we study the spreading of water soluble amphiphiles at the water/air interface. In this part, we present two experimental setups where these molecules show a typical induced flow velocity, and a finite spreading distance, depending on the CMC of surfactant we use, which results in the apparition of a corona on the surface of the liquid. We then set up a fast and simple CMC measurement protocole using our experimental setup. This spreading induces also a vertical deformation of the interface, a double toroidal recirculation in the bulk, and a beautiful hydrodynamic surface instability all around the corona. The second experiment is about the spreading of amphiphiles at the interface between oil and water. In this experiment, the vertical deformations induced by the spreading can become so important that under certain circumstances, we manage to create a hole in the oil layer. We focus on the study of these vertical deformations and on the characteristics of this hole. Finally, the last experiment is about the deposition of a Triton X-100 drop at the water/air interface. This molecule has the ability to gelify when it gets hydrated, allowing him to float. Then we can observe the self propulsion of the droplet. We focus on the microscopic structure of this gel phase, and also on the erratic trajectories followed by the drop.

Remerciements

"Voilà, c'est fini..."

— Jean-Louis Aubert, *Voilà c'est fini*

Ça y est, c'est la fin. Trois années de travail résumées dans un manuscrit de 180 pages et une soutenance. Trois années de travail, mais aussi trois années de rencontres. Tellement de rencontres que je vais certainement en oublier quelques unes en cours de route, j'espère que vous ne m'en tiendrez pas rigueur.

Je remercie tout d'abord Arnaud et Isabelle. Merci de m'avoir pris sous votre aile pendant ces 3 ans. Merci pour votre patience, vos explications, votre soutien, votre goût pour la science, votre intuition et votre pertinence scientifique. Je suis heureux et fier d'avoir fait ce bout de chemin avec vous. Plus que des "chefs", ce sont aujourd'hui des amis que je quitte. J'espère que nos chemins se recroiseront, à bientôt.

Je remercie également les membres de mon jury : Emmanuelle Rio, Laurence Talini, Christophe Josserand, Matthieu Roché et David Quéré. Merci pour vos remarques pertinentes et votre travail de relecture, c'était un plaisir et un honneur de pouvoir vous présenter mes travaux.

Mes remerciements se dirigent ensuite vers mes chers comparses du Diapason. Mon cher Jacopo "yatrop-desoleildanscepay", je n'y serais pas arrivé sans toi. Merci pour ton aide, ta bienveillance et tes conseils toujours pertinents, tes cheveux vont me manquer TMTC. Axelle, Véronique, Sylvie et Benjamin, ce fut un plaisir sans cesse renouvelé de partager ces moments avec vous, portez-vous bien et j'espère à bientôt.

Merci également à Jérôme Lambert, Philippe Nouet, Alain Gellé, Jean-Christophe Sangleboeuf et Yann Guéguen de m'avoir permis d'enseigner à vos côtés. Le plaisir a été tellement grand que j'ai décidé de m'y consacrer à plein temps, je n'oublierai jamais les conseils que vous m'avez donné.

Pour terminer sur les remerciements côté professionnel, j'exprime ma sincère gratitude à tous les membres de l'IPR, mais plus particulièrement aux membres du département Matière Molle. Travailler à vos côtés a été une expérience formidable. Enfin, je remercie les doctorants de l'IPR pour la bonne ambiance et les (nombreuses) bières partagées ensemble.

Je souhaite également remercier ma famille, et plus particulièrement mes parents, de m'avoir soutenu pendant ces longues années d'études. Votre soutien a été sans faille, vos conseils nombreux et précieux. Je suis heureux d'être votre fils/petit-fils/neveu/etc, et vous pouvez être fiers de l'éducation que vous m'avez donnée, sans vous je n'aurais jamais eu le courage d'aller aussi loin.

Benoît et Jean-Luc, merci de m'avoir donné le goût de la Physique. Vous êtes des pédagogues hors pair, et c'est certainement un peu par admiration et mimétisme que je me dirige maintenant vers l'enseignement. J'ai adoré revenir discuter et échanger avec vous pendant toutes ces années, vos conseils m'ont toujours été très précieux. Je suis fier de faire le même métier que vous, merci pour tout.

Merci également à mes amis de m'avoir soutenu et sorti la tête de l'eau de nombreuses fois. Tom, Lolo, Toto, Titi, Fab, Nico, Laeti, Coco, Béné, Ben, Perrine, Gomar, Ronan, Julie, Rodrigo, John, Fabien, Adrien, Anthony, Élise, Céline, Manon, Romain, Alex, Silvère, Hervé, sans vous je n'y serais pas arrivé, merci.

Mes derniers mots sont pour Ana. Merci d'être entrée dans ma vie et merci de m'avoir soutenu, ou plutôt supporté, pendant ces 3 ans.

Table des matières

	Page
I Tension de surface, tensioactifs et effet Marangoni	1
1 Rappels généraux	3
1.1 La tension de surface	3
1.1.1 Approche énergétique	3
1.1.2 Approche mécanique	5
1.2 Mouillage et dé mouillage	7
1.2.1 Angle de contact et paramètre d'étalement	7
1.2.2 Substrat liquide	8
1.2.3 Dé mouillage de films liquides	9
1.3 Les tensioactifs	10
1.3.1 Une molécule amphiphile	10
1.3.2 Vers la CMC et au-delà	11
1.3.3 Le cas des insolubles	15
1.3.4 Applications des tensioactifs	15
1.4 L'effet Marangoni	16
1.4.1 Description du phénomène	16
1.4.2 Conséquences et applications de l'effet Marangoni	17
2 Contexte et état de l'art	19
2.1 Contexte de notre étude	19
2.2 Dépôt de tensioactifs à une interface entre 2 fluides	20
2.2.1 Dynamique d'étalement sur couche mince	20
2.2.2 Étalement stationnaire d'alcools sur couche épaisse	22
2.3 Gouttes auto-propulsées	24
2.3.1 Effet Marangoni induit par l'objet	24
2.3.2 Substrat asymétrique	26
2.3.3 Auto-propulsion par réaction chimique interne	27
2.4 Objectifs de cette thèse	27
II Effet Marangoni à une interface fluide/fluide : modélisation	29
3 Interface liquide-air	31
3.1 Système étudié	31
3.2 Équations du système	32
3.2.1 Équations volumiques	32
3.2.2 Conditions aux limites	32
3.3 Approche en lois d'échelle	33
3.3.1 Couche limite visqueuse	33
3.3.2 Couche limite massique	34
3.3.3 Continuité de la contrainte tangentielle	34
3.3.4 Conservation de la masse	35
3.3.5 Lois d'échelles	36

3.4	Dérivation des équations du mouvement	37
3.4.1	Existence d'une courbe maîtresse	37
3.4.2	Passage à la configuration linéaire	38
3.5	Retour aux unités Physiques	39
3.5.1	Échelles de vitesse et de longueur	39
3.5.2	Lois d'échelles	40
3.5.3	Détermination de c^*	40
3.6	Déformation de l'interface	41
4	Interface entre 2 liquides	43
4.1	Notations et ordres de grandeur	43
4.1.1	Système étudié	43
4.1.2	Ordres de grandeur	44
4.2	Résolution dans l'huile	45
4.2.1	Hypothèses préliminaires	45
4.2.2	Champ de vitesse dans l'huile	45
4.3	Résolution dans l'eau	46
4.3.1	Ordres de grandeur	46
4.3.2	Amplitude de la déformation	48
4.3.3	Diffusion des tensioactifs	49
III	Dépôt de tensioactifs à l'interface eau/air : résultats expérimentaux	51
5	Dispositif expérimental et observations typiques	53
5.1	Dispositif expérimental	53
5.1.1	Préparation de l'échantillon	53
5.1.2	Préparation du réservoir et principe de l'expérience	54
5.2	Observation du phénomène	55
5.3	Dispositifs de mesure	56
5.3.1	Mesure de rayon	56
5.3.2	Mesure de vitesse en surface	57
5.3.3	Mesures complémentaires	58
5.4	Interprétation des images	58
5.5	Évolution temporelle	59
5.5.1	Évolution temporelle du rayon	59
5.5.2	Influence de la concentration en tensioactifs	60
5.5.3	Influence des traceurs	62
6	Étude de la tache	65
6.1	Étude quantitative de la tache	65
6.1.1	Configuration axisymétrique	65
6.1.2	Configuration linéaire	71
6.1.3	Mesure de CMC par mesure de distance d'étalement	75
6.1.4	Retour sur de précédents résultats	77
6.2	Mesure de profils	78
6.2.1	Profil de vitesse en volume	78
6.2.2	Profil vertical de l'interface	79
6.2.3	Discussion sur le changement de hauteur	82
6.2.4	Profil radial de tension de surface	83
6.3	Instabilité hydrodynamique	84
6.3.1	Description de l'instabilité	84
6.3.2	Stabilité de la tache et des vortex	85
6.3.3	Mécanismes possibles de formation des vortex	86
6.4	Fermeture du trou	88
6.5	Conclusions et perspectives	89

IV	Démouillage liquide-liquide	91
7	Dispositif expérimental et description du phénomène	93
7.1	Préparation de l'expérience	93
7.2	Description du phénomène	94
7.2.1	Un effet contre-intuitif	94
7.2.2	Démouillage de la couche d'huile : de la cloche au trou	95
7.3	Dispositifs de mesure	96
8	Résultats expérimentaux	99
8.1	Croissance de la cloche	99
8.2	Transition non-démouillage/démouillage	101
8.3	Profil radial de tension de surface	103
8.4	Étude du trou formé	104
8.4.1	Création du cratère	104
8.4.2	Taille finale du trou	106
8.4.3	Équilibre du trou	108
8.5	Conclusions et perspectives	110
V	Gouttes auto-propulsées	113
9	Dispositif expérimental	115
9.1	Pourquoi les Tritons ?	115
9.2	Dispositif expérimental	116
9.3	Description du phénomène	117
10	Résultats expérimentaux	119
10.1	Structure de la goutte	119
10.2	Analyse avancée des trajectoires	123
10.3	Vitesse de la goutte	124
10.4	Mesures complémentaires	125
10.5	Conclusions et perspectives	126
Annexes		133
A	Mesure de profil vertical par déformation de grille	135
A.1	Dispositif de mesure	135
A.2	Expression de la déformation de la grille	137
B	Ondes capillaires	139
B.1	Dispositif et notations	139
B.2	Calcul de la relation de dispersion	140
B.3	Utilisation expérimentale	142
C	Diffraction des rayons X par un réseau hexagonal	145
C.1	Le réseau hexagonal	145
C.2	Conditions de diffraction de Laue	146
C.3	Maxima de la figure de diffraction X	146
Articles		147
Bibliographie		161



Introduction

*"Ladies and gentlemen,
Welcome to the main event!
Leeeeeet's get ready to rumbleeeee !!!"*
— Space Jam Theme, *Are you ready for this ?*

Les tensioactifs, ou surfactants, sont omniprésents dans notre quotidien. Détergents, cosmétique, agroalimentaire, santé, leurs applications sont aussi nombreuses que diverses et variées. En s'adsorbant aux interfaces, ces molécules viennent diminuer la tension superficielle, permettant entre autres la création de mousses ou d'émulsions. Les tensioactifs sont classés en deux catégories : les solubles dans l'eau et les insolubles. Si les insolubles ne présentent aucune affinité pour l'eau et vont tout faire pour rester à l'interface, les solubles peuvent peupler à la fois l'interface et le volume et commencer à former des micelles passée une certaine concentration : la Concentration Micellaire Critique (CMC). Cette grandeur est une mesure statique de l'amphiphilicité de la molécule.

En créant un gradient spatial de tension interfaciale, il est possible d'induire un écoulement. Cet effet est connu sous le nom d'effet Marangoni, du nom de Carlo Marangoni, Physicien italien. Ce gradient de tension superficielle peut-être créé de différentes manières, par exemple par un gradient de température ou de concentration en tensioactifs. C'est cette dernière configuration qui va nous intéresser tout au long de ce manuscrit.

Cette thèse s'inscrit donc dans le cadre de l'étude des écoulements Marangoni induits par des tensioactifs. Si ces écoulements ont reçu beaucoup d'attention de la part de la communauté scientifique au cours des 50 dernières années, peu d'études se sont intéressées aux cas où ils sont créés par des surfactants solubles. Nous allons tenter au cours de ce manuscrit de décrire plus précisément cette situation par le biais de 3 expériences. Ce manuscrit est divisé en 5 parties qui vont tenter de répondre à la question : comment peut-on prendre en compte, du point de vue dynamique, l'amphiphilicité du tensioactif déposé ?

La première partie est une partie introductive. Dans un premier temps, nous introduisons toutes les notions de base et tous les outils nécessaires à la bonne compréhension des phénomènes que nous allons décrire dans la suite. Nous expliquons de façon détaillée la tension de surface, son origine physique et ses propriétés. Nous décrivons ensuite le phénomène de mouillage et de démouillage entre une surface solide et un liquide, puis entre deux liquides. Puis, nous nous étendons sur les tensioactifs et passons en revue leurs propriétés, tant du point de vue de leurs caractéristiques physico-chimiques qu'organisationnelles. Enfin, nous décrivons le phénomène d'écoulement Marangoni. Toutes ces descriptions et explications sont agrémentées d'exemples de la vie courante et d'applications industrielles.

Dans un second temps, nous établissons un état de l'art détaillé des phénomènes que nous avons observés et que nous allons décrire. Nous décrivons ainsi ce que la communauté scientifique a découvert *via* de nombreuses études dans le domaine de l'étalement de tensioactifs déposés à l'interface entre l'eau et l'air et dans le domaine des objets auto-propulsés.

La seconde partie est une partie théorique. Tout d'abord, nous étudions le cas de l'étalement de tensioactifs à une interface liquide/air. Après une approche en lois d'échelles, nous établissons plus proprement les équations du mouvement régissant la dynamique des écoulements induits par effet Marangoni ainsi que la dynamique d'étalement des tensioactifs, et ce dans deux configurations géométriques possibles. *Via* ces deux études, nous trouvons que quelle que soit l'approche que nous adoptons, nous pouvons extraire une distance caractéristique d'étalement de ces tensioactifs et une vitesse maximale d'étalement des équations du mouvement en régime stationnaire.

Nous nous penchons ensuite sur l'étalement de tensioactifs à une interface liquide/liquide, typiquement de l'huile et de l'eau. Nous nous plaçons dans le cas particulier d'une huile bien plus visqueuse que l'eau, de telle manière que nous puissions découpler les deux écoulements et résoudre analytiquement le problème. Nous décrivons ainsi la déformation verticale de l'interface sous l'effet du gradient de tension de surface, ainsi que la possibilité de faire démouiller le fluide du dessus.

La suite de ce manuscrit est organisée en trois parties décrivant les trois expériences que nous avons menées au cours de cette thèse.

La troisième partie traite de la partie expérimentale de l'étalement de tensioactifs entre l'eau et l'air. Dans un premier temps, nous décrivons la mise en place du dispositif expérimental utilisé. Nous décrivons ensuite le phénomène : les tensioactifs s'étalent sur une distance finie avec une vitesse caractéristique qui dépendent toutes deux des paramètres de l'expérience, amenant ainsi à la création d'une tache entourée par de nombreuses recirculations des traceurs en surface. Cette tache peut exister pendant plusieurs dizaines de minutes puis s'effondre. Nous menons alors une étude de l'évolution temporelle de la tache ainsi que du rôle des impuretés.

Dans un second temps, nous menons une étude systématique de la tache en mesurant distance d'étalement et vitesse maximale de l'écoulement en fonction des différents paramètres de l'expérience. Nous confrontons ces résultats à ceux obtenus théoriquement dans la deuxième partie et montrons que nos résultats et nos prédictions sont en très bon accord, et ce quelle que soit la configuration géométrique utilisée. Nous trouvons notamment que cette distance d'étalement dépend de la CMC du tensioactif dans le sens où plus sa CMC est basse, moins le tensioactif aime l'eau, et plus il s'étale loin. Partant de ce résultat nous réussissons à mesurer la CMC de solutions inconnues grâce au modèle obtenu précédemment. Nous ouvrons ainsi la voie à une nouvelle méthode de mesure de concentration micellaire critique, bien plus rapide et facile à mettre en oeuvre que les techniques existantes. Nous poussons ensuite la description de cette tache par une étude de profil de tension de surface, et par une étude de profil vertical d'interface. Nous montrons de cette manière que la tache est entourée par une bosse, de la même manière que les résultats trouvés dans la littérature. Enfin, nous tentons d'expliquer ces recirculations en périphérie de tache, ou tout du moins de les perturber.

La quatrième partie constitue la partie expérimentale de l'étalement de tensioactifs entre l'eau et l'huile. Tout d'abord, nous décrivons le système expérimental et les premières observations : en déposant une goutte de tensioactif soluble à l'interface eau/huile, l'eau remonte vers l'huile et nous faisons naître une cloche qui, selon les conditions expérimentales, peut croître jusqu'à atteindre l'interface huile/air et ainsi la percer. Une fois que la couche est percée, nous assistons à la naissance d'un trou de plusieurs centimètres dans la couche d'huile qui peut tenir jusqu'à plusieurs heures. Ceci constitue à notre connaissance la première description d'un démouillage liquide/liquide induit par effet Marangoni.

Ensuite, nous menons dans un premier temps une étude de l'évolution de cette cloche au cours du temps. Nous montrons que toutes les cloches semblent exhiber un comportement universel, qu'elle croisse suffisamment pour faire démouiller l'huile ou non. Nous établissons ensuite un diagramme de phase de la transition démouillage/non démouillage en fonction de l'épaisseur d'huile et de la quantité de tensioactifs utilisés. Cette étude est couplée à celle de la taille maximale de la bosse en fonction des conditions expérimentales et nous confrontons ces résultats à ceux prédits théoriquement dans la deuxième partie. Ces prédictions et ces résultats sont en excellent accord. Par la suite, nous déduisons un profil de tension

de surface de la mesure d'un profil vertical d'interface. Enfin, nous décrivons de manière plus superficielle le trou créé. Après une brève analyse de son comportement pendant sa phase de croissance, nous nous penchons plus longuement sur la phase d'équilibre de ce trou via une mesure de sa taille en fonction des paramètres expérimentaux, mais également des angles à la ligne triple. Nous exhibons le rôle important joué par les tensioactifs insolubles dans le sens où plus il y en a, plus le trou est grand. Ce dispositif se révèle ainsi être une sorte de cuve de Langmuir simple, bon marché, mais surtout circulaire, ce qui pourrait présenter un grand intérêt pour les personnes étudiant les monocouches de Langmuir en compression.

La cinquième et dernière partie traite de l'auto-propulsion de gouttes de Triton X-100 à la surface de l'eau. Dans un premier temps nous décrivons une propriété particulière des tensioactifs de la famille des Tritons : à faible et forte concentration, ils sont liquides, mais lorsqu'ils sont partiellement hydratés, aux alentours de 50 % en masse, ils forment une phase cristal liquide qui ressemble à du gel pour les cheveux. En déposant la goutte à la surface de l'eau, le gel se forme, la goutte flotte et commence à se déplacer de manière erratique. Ce mouvement peut durer pendant plusieurs minutes jusqu'à des vitesses de l'ordre de 0,1 m/s. Ce déplacement est dû à l'effet Marangoni : si pour une quelconque raison l'étalement du Triton à la surface perd légèrement son isotropie, alors la goutte commence à se déplacer et ne revient jamais à l'équilibre puisque dans son mouvement, les tensioactifs éjectés à l'avant de la goutte sont ramenés à l'arrière, entretenant ainsi le gradient de tension superficielle.

Dans un second temps, nous menons une étude de la goutte et de son déplacement. Nous décrivons la structure de la goutte en regardant celle-ci à la lumière d'un microscope polarisé et par le biais de la diffraction de rayon X. Nous montrons que la phase cristal liquide est en réalité une phase colonnaire hexagonale où tous les cylindres sont orientés tangentiellement à l'interface eau/triton, créant ainsi une sorte de radeau de bambous pour supporter la goutte. Nous nous penchons ensuite plus en détail sur le mouvement de la goutte. Nous étudions sa trajectoire et sa vitesse et nous montrons que non seulement la trajectoire est d'autant plus chaotique que la goutte est petite, mais également que celle-ci possède des directions privilégiées. Nous relierons ceci à la forme de la goutte et à ses défauts de sphéricité. Enfin, nous montrons que la vitesse, le temps de vie et l'aire apparente de la goutte dépendent de son volume. Les objets auto-propulsés montrent un intérêt grandissant dans la littérature scientifique et ce système présente la propriété d'être simple en terme de mise en oeuvre, nous espérons donc que ces gouttes pourront ouvrir de nouvelles perspectives et études.

Nous espérons apporter avec ces travaux une meilleure compréhension fondamentale de l'étalement de tensioactifs déposés à l'interface entre deux fluides, ainsi qu'une ouverture vers une application technologique via la mesure simple et rapide d'une CMC.

Bonne lecture !

Partie I

Tension de surface, tensioactifs et effet Marangoni

CHAPITRE 1

Rappels généraux

*”’Cause I’m C.M.C. !
I love interfaces, C.M.C. !
And I love micelles, C.M.C. !
I am fuckin’ soap, C.M.C. !
Watch me adsoooooorb !”*
— AC/DC, C.M.C.

Sommaire

1.1	La tension de surface	3
1.1.1	Approche énergétique	3
1.1.2	Approche mécanique	5
1.2	Mouillage et dé mouillage	7
1.2.1	Angle de contact et paramètre d’étalement	7
1.2.2	Substrat liquide	8
1.2.3	Dé mouillage de films liquides	9
1.3	Les tensioactifs	10
1.3.1	Une molécule amphiphile	10
1.3.2	Vers la CMC et au-delà	11
1.3.3	Le cas des insolubles	15
1.3.4	Applications des tensioactifs	15
1.4	L’effet Marangoni	16
1.4.1	Description du phénomène	16
1.4.2	Conséquences et applications de l’effet Marangoni	17

1.1 La tension de surface

1.1.1 Approche énergétique

Ordre de grandeur

Considérons une interface liquide-vapeur. Les molécules interagissent électrostatiquement les unes avec les autres. Si une molécule est située en volume, soit typiquement à une dizaine de tailles moléculaires de l’interface dans un liquide usuel aux températures usuelles, alors elle ne sent pas l’influence de l’interface et se situe dans la même situation qu’une molécule au milieu d’un espace infini de molécules identiques. Par contre, il manque à une molécule située à l’interface typiquement la moitié de ses interactions avec les autres molécules comme on peut le voir sur la [figure 1.1](#). Il y a donc une augmentation de l’énergie au niveau de la surface correspondant au déficit d’énergie de cohésion du fluide au niveau de l’interface.

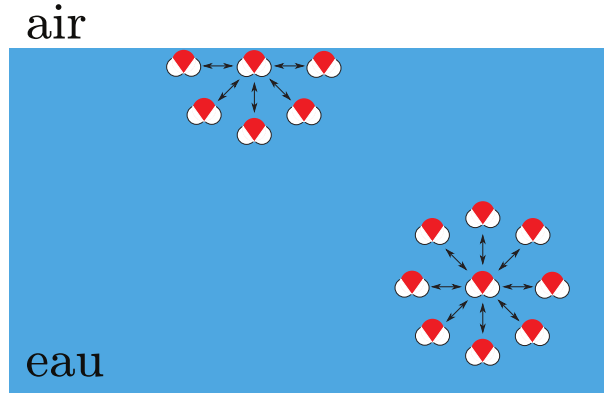


FIGURE 1.1 – Les molécules de la surface sont moins écrantées que celles du volume.

Cet excès d'énergie est appelé tension de surface, tension interfaciale ou encore tension superficielle.

On peut évaluer l'ordre de grandeur de la tension de surface. Si l'énergie de cohésion par molécule est U dans le volume, alors l'énergie d'une molécule à la surface est de l'ordre de $\frac{U}{2}$. Si a est la taille caractéristique d'une molécule et a^2 sa surface exposée, alors l'excès d'énergie libre par unité de surface est alors de l'ordre de $\frac{U}{2a^2}$. Pour les huiles, dont les forces d'interaction sont du type Van der Waals, on a $U \sim kT$, qui à 25°C vaut typiquement 1/40 eV. On trouve alors un ordre de grandeur de la tension superficielle d'environ 20 mJ.m⁻². Pour les métaux liquides très cohésifs comme le mercure, U est plutôt de l'ordre de 1 eV, et on trouve alors une tension de surface de l'ordre de 500 mJ.m⁻².

Hélium (4K)	Éthanol	Glycérol	Eau	Eau (100°C)	Mercure	Eau/huile
0,1	23	63	73	58	485	~50

TABLE 1.1 – Ordres de grandeur de la tension superficielle de différents liquides en mJ.m⁻². Source : [1].

L'eau et le glycérol possèdent une tension de surface plus élevée que l'ordre de grandeur prévu car ils établissent des liaisons hydrogène très cohésives qui augmentent l'énergie d'interaction. On voit également dans ce tableau que la tension de surface dépend de la température. Avec l'agitation thermique, on diminue les interactions intermoléculaires et donc on diminue la tension superficielle. Enfin, on peut voir que l'énergie interfaciale dépend de l'interface créée : une interface eau/air et eau/huile ne possèdent pas la même tension de surface.

Définition thermodynamique

Nous venons de voir que la tension de surface correspond à l'excès d'énergie de surface. Cette définition a été proposée pour la première fois par Gibbs [2]. Prenons un système constitué d'une interface liquide/vapeur. D'après le premier principe de la thermodynamique, le travail appliqué à ce système provient des variations élémentaires de ses paramètres extensifs : son volume V , son aire A et sa quantité de matière n . On définit alors l'énergie interne du système :

$$dU = TdS - pdV + \gamma dA + \mu dn \quad (1.1)$$

où S représente l'entropie du système, p la pression et μ le potentiel chimique. Par transformée de Legendre, on définit l'énergie libre du système :

$$dF = -SdT - pdV + \gamma dA + \mu dn \quad (1.2)$$

On définit alors la tension de surface comme :

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V,n} \quad (1.3)$$

La tension de surface est donc la dérivée de l'énergie libre d'un système par rapport à son aire, à température, volume et quantité de matière constants. Séparons notre système en 3 sous-systèmes : la phase liquide L de volume V_L et de quantité de matière n_L , la phase gaz G de volume V_G et de quantité de matière n_G et la surface de séparation S de quantité de matière n_S mais de volume nul. Cette séparation se situe au niveau du saut de densité du au changement de phase. On peut alors définir les grandeurs totales du système :

$$\begin{cases} F_{\text{total}} = F_L + F_G + F_S \\ V_{\text{total}} = V_L + V_G \\ n = n_L + n_G + n_S \end{cases} \quad (1.4)$$

On peut choisir de façon très fine la position de cette interface, appelée interface de Gibbs, de telle sorte que $n_S = 0$. Dans ce cas, on trouve alors que :

$$\gamma = \frac{F_S}{A} \quad (1.5)$$

On retrouve donc dans ce cas que la tension superficielle est l'excès d'énergie libre dû à la présence d'une interface. La situation la plus stable pour un système est celle qui minimise son énergie. Pour un fluide, et étant donné le fait qu'une interface implique un excès d'énergie, la situation la plus stable sera celle qui minimisera sa surface.



FIGURE 1.2 – Exemples de surfaces minimales. Source : Wikimedia Commons.

1.1.2 Approche mécanique

On peut voir sur la [figure 1.3](#) la manifestation directe de cette volonté de l'interface de minimiser sa surface. L'interface d'un fluide est donc un lieu de contrainte.

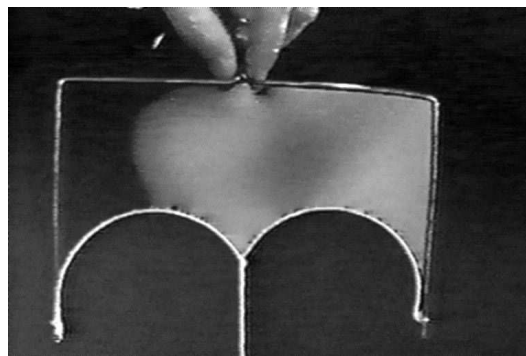


FIGURE 1.3 – Une force tend à minimiser la surface du film de savon. Source : <http://www.fast.u-psud.fr/~rabaud/>.

On remarque que la dimension de la tension superficielle est également une force par unité de longueur. La tension de surface donne donc lieu à une force. Considérons le cas d'une interface liquide/gaz et découpons mentalement un morceau du volume de liquide comme sur la [figure 1.4](#). Cette force est située dans le plan de l'interface, et est normale au contour de l'interface sur le système. De plus, c'est une force attractive, elle est donc dirigée vers le liquide à l'extérieur du système, un peu à la manière de la tension présente à la surface d'un ballon de baudruche gonflé.

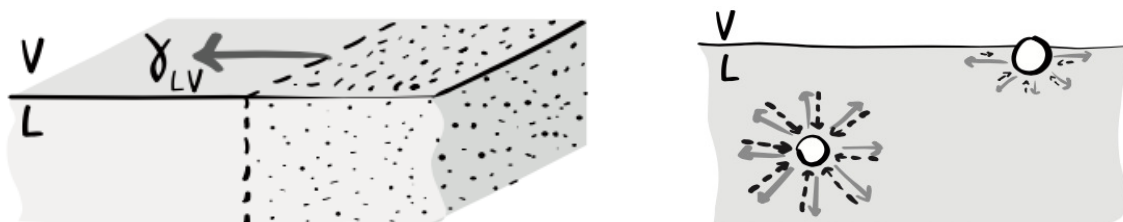


FIGURE 1.4 – À gauche : Schéma représentant la force par unité de longueur de tension de surface exercée par le sous-système de gauche sur le sous-système de droite. La force est parallèle à l'interface, et normale au contour. À droite : Schéma des forces attractives et répulsives s'appliquant sur la particule. Source : [3].

Expliquer microscopiquement pourquoi cette force est tangentielle à l'interface n'est pas chose aisée. Récemment, Marchand et al. [4] se sont intéressés à cette question et ont montré la chose suivante : verticalement, la molécule doit être à l'équilibre, et donc les forces répulsives et attractives intermoléculaires vont s'adapter et se compenser. Mais horizontalement, la symétrie n'étant pas brisée, il n'y a aucune raison que ces forces se compensent. Et en pratique, les forces attractives sont plus fortes que les forces répulsives, la force est donc tangente à l'interface, et attractive, c'est à dire dirigée vers le liquide extérieur, comme le montre la [figure 1.4](#). De nombreux animaux utilisent cette force pour flotter et se déplacer sur l'eau comme le montre la [figure 1.5](#).



FIGURE 1.5 – Des gerris flottant à la surface de l'eau grâce à la tension de surface. Source : Wikimedia Commons.

1.2 Mouillage et démouillage

1.2.1 Angle de contact et paramètre d'étalement

Le mouillage est l'étude de l'étalement d'un liquide sur un substrat. La nature présente plusieurs régimes de mouillage. Par exemple, une goutte d'eau déposée sur du verre s'étale, alors que sur du plastique elle a plutôt tendance à rester sous forme de goutte. Lorsque cette goutte est déposée sur le substrat, elle forme une calotte sphérique et on appelle angle de contact l'angle θ_E que forme la goutte avec le substrat. Cet angle est compté de l'intérieur de la goutte vers l'extérieur comme on peut le voir sur la [figure 1.6](#).

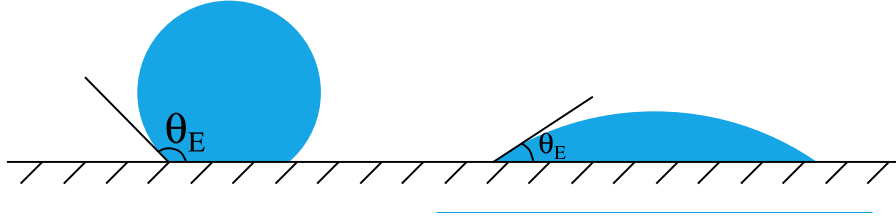


FIGURE 1.6 – Une goutte plutôt non-mouillante et une goutte plutôt mouillante.

On va alors pouvoir définir une grandeur qui va permettre de catégoriser ces différents comportements. Cette grandeur est appelée coefficient d'étalement S et mesure la différence d'énergie entre le substrat sec et le substrat mouillé.

$$S = E_{\text{sec}}^{\text{substrat}} - E_{\text{mouillé}}^{\text{substrat}} \quad (1.6)$$

$$S = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma) \quad (1.7)$$

où γ_{SG} , γ_{SL} et γ représentent respectivement les tensions de surface solide/gaz, solide/liquide et liquide/gaz. On distingue alors 2 cas. Si $S > 0$, l'énergie du substrat sec est plus importante que l'énergie du substrat mouillé, la situation la plus favorable pour le système sera donc celle du mouillage total, la goutte s'étale et l'angle de contact est nul. Si $S < 0$, l'énergie du substrat mouillé est plus importante que l'énergie du substrat sec, la goutte ne s'étale pas et forme une calotte sphérique d'angle de contact θ_E . Si $\theta_E \leq \frac{\pi}{2}$, on dira que le liquide est "plutôt mouillant", sinon on dira que le liquide est "plutôt non-mouillant".

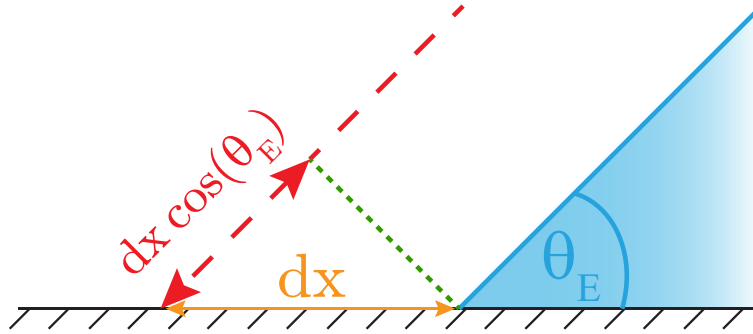


FIGURE 1.7 – Déplacement élémentaire de la ligne de contact

On peut trouver une relation entre ces 3 valeurs de tension de surface et l'angle de contact. Regardons de plus près le coin liquide et calculons le travail par unité de longueur transverse nécessaire au déplacement de cette ligne triple sur une distance dx ([figure 1.7](#)), qui doit être nul à l'équilibre :

$$\delta W = (\gamma_{SG} - \gamma_{SL}) dx - \gamma \cos \theta_E dx \quad (1.8)$$

$$\Rightarrow \gamma \cos \theta_E = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} \quad (1.9)$$

L'équation 1.9 est connue sous le nom de loi d'Young. Elle est souvent interprétée comme un bilan horizontal des forces s'appliquant sur la ligne triple mais cette interprétation pose 2 problèmes. Tout d'abord, le système considéré dans cette représentation est la ligne triple, mais la ligne triple, par définition, n'est pas un système matériel, elle n'a pas de masse. Enfin, si l'on admet que l'on peut faire un bilan de force sur la ligne triple, l'équilibre horizontal est bien respecté, mais verticalement, il reste une composante $\gamma \sin \theta_E$ qui tire sur la ligne triple vers le haut et donc la ligne triple n'est pas à l'équilibre. La réponse communément admise est que le solide équilibre cette réaction verticale par une force élastique compensant exactement cette force verticale, mais il n'existe à l'heure actuelle aucun modèle permettant de retrouver cette expression. D'autres travaux [5, 6, 7] ont étudié la loi d'Young sur un substrat solide mou afin de mieux comprendre l'origine de ces forces élastiques.

On peut réinjecter la loi d'Young dans l'équation 1.7 afin de trouver une nouvelle expression du coefficient d'étalement ne dépendant que de l'angle de contact et de la tension de surface liquide/vapeur :

$$S = \gamma (\cos \theta_E - 1) \quad (1.10)$$

On voit que cette définition ne nous permet de définir l'angle de contact que dans le cas où S est négatif, c'est à dire quand le liquide n'a pas tendance à s'étaler et reste sous la forme de gouttes sur le substrat.

1.2.2 Substrat liquide

Dans le cas du contact entre un substrat liquide B, une goutte liquide A et l'air, nous pouvons appliquer le même raisonnement que précédemment et dire que la somme des forces s'appliquant sur le coin de liquide doit s'annuler à l'équilibre. Nous notons γ_A la tension de surface substrat liquide A/air, γ_B la tension de surface liquide B/air et γ_{AB} la tension de surface A/B. Cet équilibre des forces s'appelle la construction de Neumann et a été vérifiée jusqu'aux échelle nanométriques [8] :

$$\vec{\gamma}_A + \vec{\gamma}_B + \vec{\gamma}_{AB} = \vec{0} \quad (1.11)$$

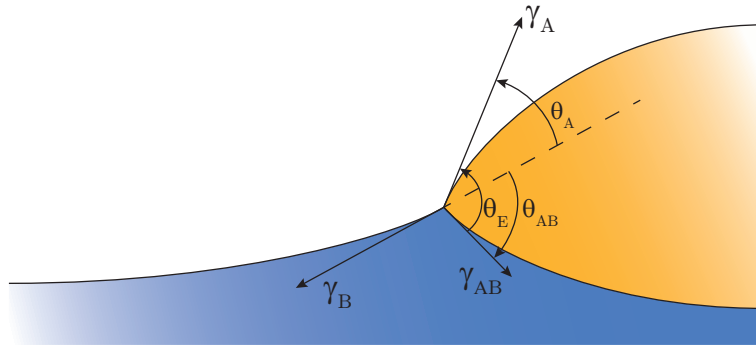


FIGURE 1.8 – Construction de Neumann.

Si les gouttes sont suffisamment grosses, elles sont aplaties par la gravité, forment des flaques flottantes d'épaisseur asymptotique e_c et s'enfoncent dans le liquide substrat sur une distance e' (figure 1.9).

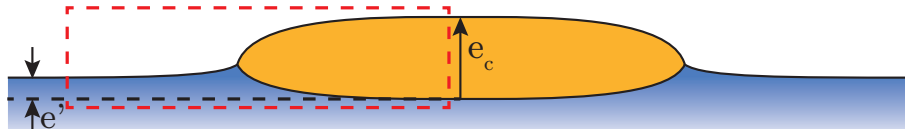


FIGURE 1.9 – Flaque de gravité.

Par un bilan des forces s'appliquant sur le volume de liquide situé dans la boîte en pointillés, on trouve :

$$-\gamma_B + \gamma_A + \gamma_{AB} - \frac{1}{2}\rho_A g e_c^2 + \frac{1}{2}\rho_B g e'^2 = 0 \quad (1.12)$$

L'enfoncement e' est tel que la poussée d'Archimède compense le poids de la goutte. On a, par égalité des pressions hydrostatiques loin de la ligne triple, la relation $\rho_A g e_c = \rho_B g e'$ que l'on peut réinjecter dans l'équation précédente. On trouve alors :

$$S = -\frac{1}{2} \frac{\rho_A}{\rho_B} (\rho_B - \rho_A) g e_c^2 \quad (1.13)$$

On peut également calculer l'énergie libre par unité de surface d'un substrat liquide B recouvert d'un film flottant A, à pression constante sur une ligne horizontale dans le liquide B :

$$F(e) = \gamma_{AB} + \gamma_A + \frac{A}{12\pi e^2} + \frac{1}{2} \frac{\rho_A}{\rho_B} (\rho_B - \rho_A) g e^2 \quad (1.14)$$

où A représente la constante de Hamaker, ici négative. On a représenté sur la [figure 1.10](#) l'énergie libre de ce film liquide où l'on retrouve cette épaisseur critique comme la transition entre un film métastable et un film stable.

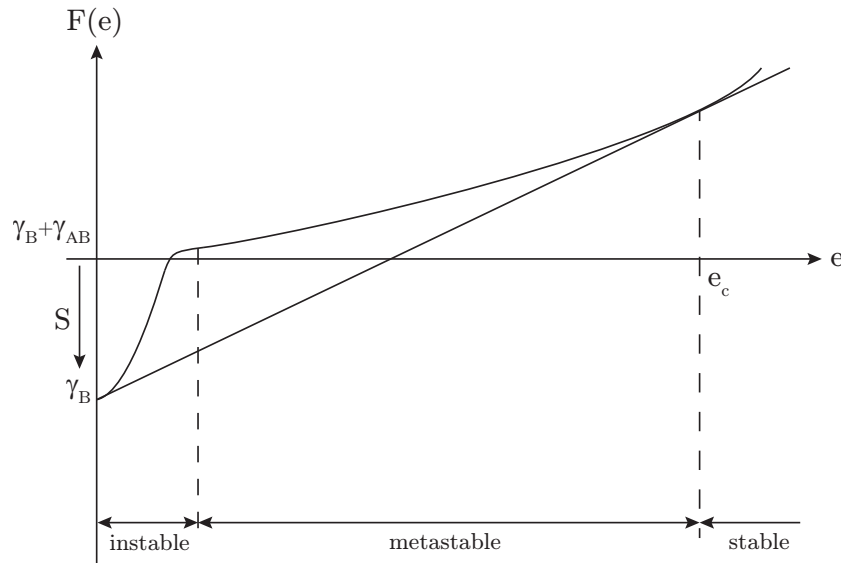


FIGURE 1.10 – Énergie libre du film liquide.

1.2.3 Démouillage de films liquides

Le démouillage liquide-liquide a peu été étudié mais deux mécanismes possibles semblent émerger de la littérature.

Démouillage par nucléation-croissance

Le démouillage par nucléation-croissance s'applique aux films épais, c'est à dire à la partie centrale de la courbe 1.10, où la gravité domine devant les forces de van der Waals. La courbure de $F(e)$ est positive et le film est métastable.

Ce régime a été théorisé par G.I. Taylor dans les années 70 [9] mais a été observé pour la première fois au début des années 90 [10]. Il a ensuite été étudié théoriquement et expérimentalement [11, 12, 13] afin d'arriver à la conclusion que ce régime nécessite la nucléation d'un trou de zone démouillée qui va s'ouvrir si son rayon est supérieur à un rayon critique de l'ordre de l'épaisseur du film. Ce démouillage présente également 2 régimes : si la viscosité du substrat est faible, le démouillage est inertiel et la vitesse d'ouverture du trou est de l'ordre de $S/\rho_A e$, si la viscosité du substrat est forte, le démouillage est visqueux et la vitesse est de l'ordre de S/η_B . Des études [14, 15] ont également montré, via des mesures de profilométrie AFM sur le bourrelet de démouillage, que ce bourrelet se tasse au fur et à mesure que la viscosité du substrat augmente, d'où le changement de dynamique de démouillage.

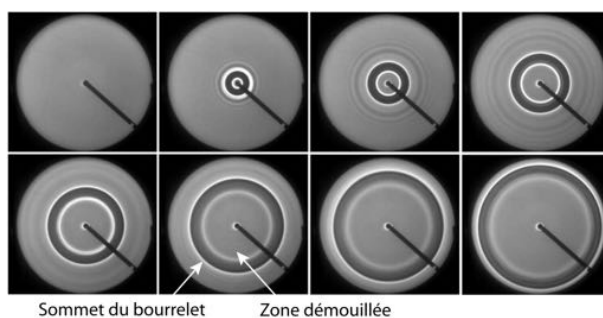


FIGURE 1.11 – Démouillage inertiel liquide/liquide. Source : [13].

Démouillage spinodal

Le démouillage spinodal s'applique aux films minces, c'est à dire la partie de gauche de la courbe 1.10, où la gravité est négligeable devant les forces à longue portée. La courbure de $F(e)$ devient négative et le film est instable.

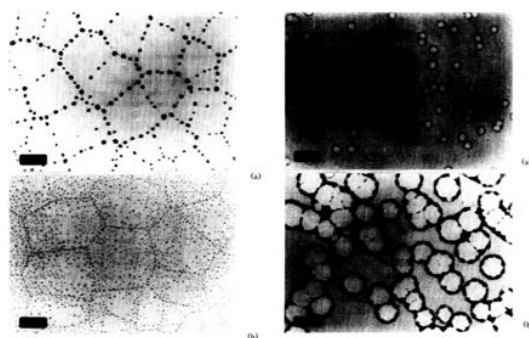


FIGURE 1.12 – Démouillage spinodal de films de polystyrène. Source : [16].

Ce mécanisme a été observé la première fois par Reiter [16] au début des années 90. Un fin film de polystyrène se rompt spontanément en une multitude de gouttelettes arrangées en polygones (figure 1.12). Des études [17, 18, 19, 20] ont ensuite montré que le démouillage spinodal est dû à l'amplification thermique des ondes capillaires qui viennent perturber le film et mènent à sa rupture.

1.3 Les tensioactifs

1.3.1 Une molécule amphiphile

Les tensioactifs (ou surfactants - diminutif de "surface active agents") sont des molécules dites amphiphiles, c'est à dire qu'elles présentent une double affinité due à leur structure moléculaire. Un surfactant se présente sous la forme d'une chaîne d'hydrocarbures hydrophobe, associée à une tête polaire hydrophile. Cette tête peut être ionique ou non-ionique. La figure 1.13 représente une molécule de Sodium Dodecyl Sulfate (SDS), tensioactif présentant une queue à 12 carbones et une tête sulfate anionique, et de formule chimique $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$. C'est un des tensioactifs les plus répandus et les plus utilisés de nos jours.

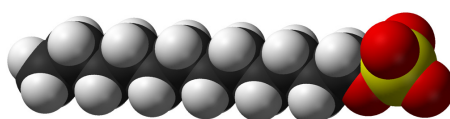


FIGURE 1.13 – La molécule de SDS. Source : Wikimedia Commons.

Cette versatilité du tensioactif lui confère une affinité toute particulière pour les interfaces. En effet, le but premier d'un tensioactif sera de contenir toutes les parties de son corps à la fois. S'il y a des surfaces libres, ils vont donc venir s'adsorber aux interfaces fluide/fluide comme le montre la [figure 1.14](#) et un équilibre se crée entre interface et volume. De nombreuses études [21] ont tenté d'expliquer comment ces molécules s'adsorbent à l'interface et par quel mécanisme, mais il n'existe aujourd'hui aucune description décrivant de façon complète l'adsorption des tensioactifs.

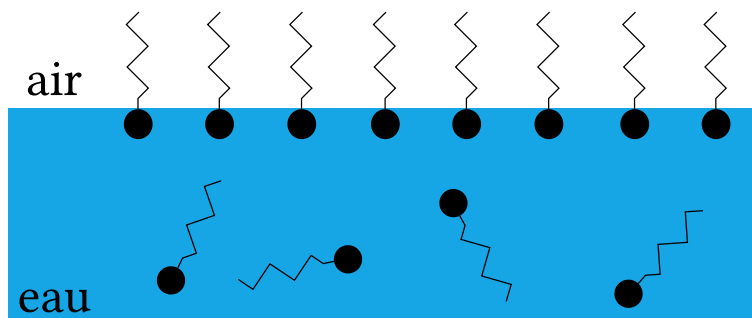


FIGURE 1.14 – Équilibre interface/volume des tensioactifs.

La conséquence principale de l'adsorption des tensioactifs est la diminution de la tension superficielle. Nous avons vu précédemment que la tension de surface est un excédent d'énergie libre localisé à l'interface résultant d'un déficit en voisins pour les molécules d'eau présentes sous l'interface. En venant s'adsorber de la sorte, les molécules tensioactives prennent de la place à l'interface et diminuent la surface effective occupée par les molécules d'eau à l'interface. Les molécules tensioactives possédant une énergie libre de surface plus faible que l'eau, l'excédent d'énergie libre diminue et la tension de surface également ([figure 1.15](#)).

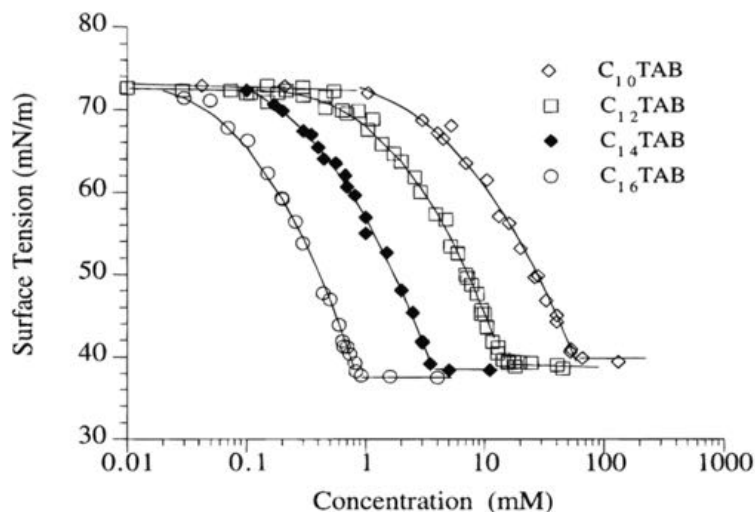


FIGURE 1.15 – La tension de surface diminue lorsque l'on ajoute des tensioactifs, cas de la famille des C_n TAB. Source : [22].

1.3.2 Vers la CMC et au-delà

Passée une certaine concentration volumique en tensioactifs, la tension interfaciale ne varie plus et reste constante. Au delà de cette concentration, les surfactants forment des micelles¹, agrégats sphériques de taille nanométrique ([figure 1.16](#)). Dans cette configuration, les tensioactifs mettent en commun leur queue hydrophobe et forment une goutte d'hydrocarbure, et exposent à l'eau du réservoir leur tête hydrophile.

1. En réalité, des agrégats pré-micellaires commencent à apparaître bien avant cette concentration critique.

Ainsi, même si les queues sont immergées, la molécule réussit à contenter toutes les parties de son corps. De nombreuses propriétés physiques changent également au passage de cette concentration critique comme le montre la [figure 1.16](#).

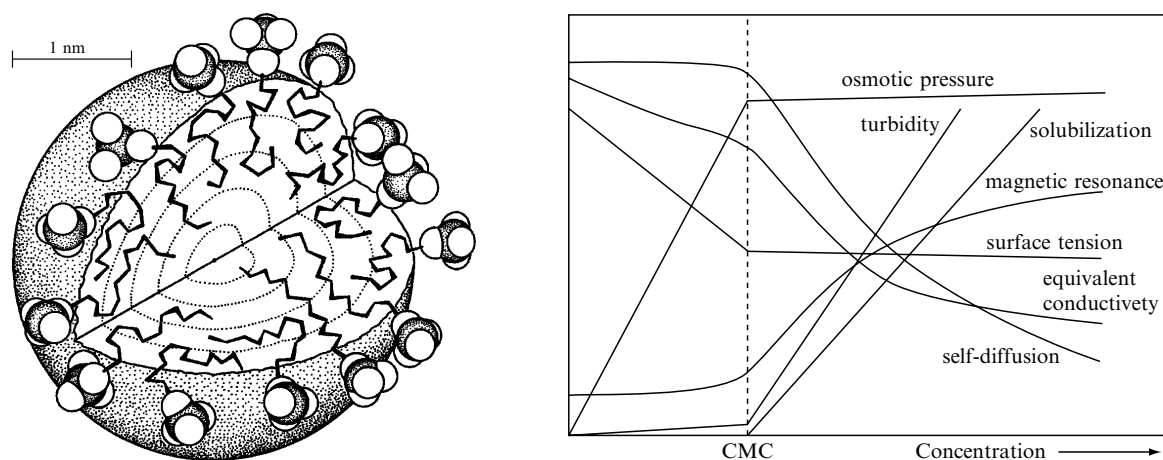


FIGURE 1.16 – À gauche : représentation schématique d'une micelle. À droite : changements des propriétés physiques en fonction de la concentration en tensioactifs. Source : [23, 24].

Cette concentration est appelée Concentration Micellaire Critique (CMC) et est définie comme la concentration à partir de laquelle un monomère ajouté dans l'eau a la même probabilité de rester seul que d'aller former une micelle [25, 26]. Cette CMC est une mesure de l'amphiphilicité de la molécule : plus elle est hydrophobe, moins l'état monomérique sera favorable énergétiquement pour elle, plus sa CMC sera basse. Ainsi, la valeur de la CMC dépend du tensioactif considéré de par sa tête et sa queue, mais également de son solvant.

Nom	Acronyme	CMC (mmol.L ⁻¹)
Decyl Trimethyl Ammonium Bromide	C ₁₀ TAB	62,5
Dodecyl Trimethyl Ammonium Bromide	C ₁₂ TAB	15,4
Tetradecyl Trimethyl Ammonium Bromide	C ₁₄ TAB	3,6
Sodium Dodecyl Sulfate	SDS	8
Pentaethylene Glycol Monooctyl Ether	C ₈ E ₅	9,2
Pentaethylene Glycol Monodecyl Ether	C ₁₀ E ₅	0,9

TABLE 1.2 – Exemples de CMC. Source : [24].

Essayons de justifier thermodynamiquement l'existence de ces micelles. Considérons le processus de la [figure 1.17](#), c'est à dire le passage de N monomères en solution à une micelle en solution contenant N monomères. Appelons $\Delta\mu_1$ la variation d'enthalpie libre par mole de monomère lors du passage du liquide pur à la solution de monomères et X_1 la fraction molaire de monomères en solution. De même, appelons $\Delta\mu_m$ la variation d'enthalpie libre par mole de micelle lors du passage du liquide pur à la solution de micelles et X_m la fraction molaire de micelles en solution.

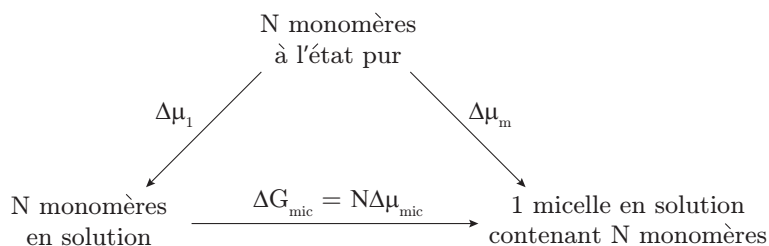


FIGURE 1.17 – Processus de micellisation.

À l'équilibre entre monomères et micelles, le transfert des N molécules à l'état pur vers les 2 états possibles doit donner le même bilan, soit :

$$\Delta\mu_m = N\Delta\mu_1 \quad (1.15)$$

$$\Rightarrow (\Delta H_m - T\Delta S_m) + RT \ln(X_m) = N(\Delta H_1 - T\Delta S_1) + RT \ln(X_1) \quad (1.16)$$

D'où, en introduisant $\Delta\mu_{mic} = \frac{1}{N}(\Delta H_m - T\Delta S_m) - (\Delta H_1 - T\Delta S_1)$ l'enthalpie libre de formation de la micelle divisée par N :

$$\ln X_m = N \ln X_1 - N \frac{\Delta\mu_{mic}}{RT} \Leftrightarrow X_m = X_1^N \exp\left(-\frac{N\Delta\mu_{mic}}{RT}\right) \quad (1.17)$$

La fraction molaire totale de tensioactifs vaut :

$$X = X_1 + NX_m = X_1 + NX_1^N \exp\left(-\frac{N\Delta\mu_{mic}}{RT}\right) \quad (1.18)$$

Le terme exponentiel de l'équation précédente est de l'ordre de 500 pour les tensioactifs usuels, ce qui donne lieu à deux régimes bien distincts pour les différentes fractions molaires. La [figure 1.18](#) montre l'évolution des fractions molaires des monomères et des micelles en fonction de la quantité de tensioactifs ajoutée en solution. On voit qu'à faible concentration, la fraction molaire de monomères croît alors que la fraction molaire de micelles est quasiment nulle. Passée une certaine concentration, la fraction molaire en monomères sature alors que celle des micelles décolle. On retrouve donc thermodynamiquement les différents comportements décrits précédemment.

Cette fuite des monomères vers les micelles pose de nombreux problèmes. En détergence, on cherche à amener le maximum de monomères aux interfaces afin d'abaisser les tensions interfaciales et décoller les tâches de graisse, mais cette adsorption est bloquée par la micellisation, même si les micelles servent également à encapsuler la graisse. On cherche donc à créer des formules qui retardent la formation des micelles et donc avec des CMC élevées. Au contraire, en cosmétique, on cherche à minimiser la quantité de monomères qui viennent s'insérer dans les couches lipidiques de la peau et l'irritent, on cherche donc des formules à basses CMC. La formulation est donc l'art de trouver un équilibre entre des effets antagonistes.

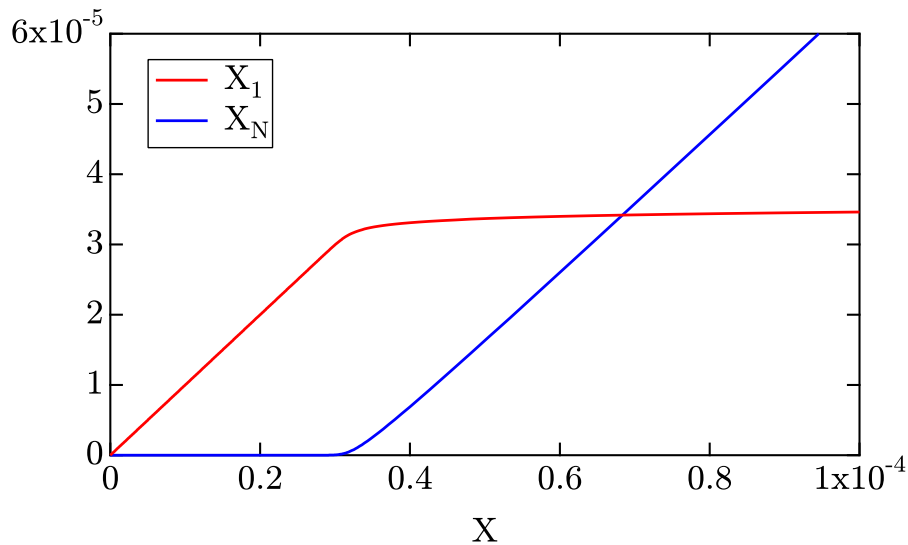


FIGURE 1.18 – Évolution des fractions molaires en fonction de la quantité de tensioactif ajoutée.

Nous avons mentionné précédemment que la CMC est la concentration à laquelle le monomère a la même probabilité d'aller dans une micelle ou de rester isolé, ce qui se traduit par :

$$\frac{\partial X_1}{\partial X} = \frac{1}{2} \Rightarrow \frac{\partial X}{\partial X_1} = 2 \Rightarrow X_1 = \frac{1}{KN^2} \quad (1.19)$$

La CMC est proche de cette valeur de X_1 car il y a encore peu d'amphiphile micellisé d'après la [figure 1.18](#). On peut donc choisir comme valeur de la CMC, dans le cas largement réalisé où $N \gg 1$ et $N \ll K$:

$$\ln \text{CMC} = -\frac{1}{N-1} (2 \ln N + \ln K) \sim -\frac{\ln K}{N} = \frac{\Delta\mu_{\text{mic}}}{RT} \quad (1.20)$$

La CMC exprimée en fraction molaire est donc une mesure de l'énergie libre de micellisation, ou de dissolution des micelles dans la solution de monomères.

Une autre façon de mesurer l'amphiphilicité d'une molécule est l'échelle HLB. Une règle de base de l'industrie des émulsions, connue sous le nom de règle de Bancroft, dit qu'un tensioactif soluble dans l'eau donne des émulsions d'huile dans l'eau, alors qu'un tensioactif soluble dans l'huile donne des émulsions d'eau dans l'huile. Cette règle est entièrement qualitative. Afin de donner un caractère quantitatif à cette loi, Griffin a introduit en 1954 la notion de "Hydrophilic-Lipophilic Balance" (HLB) [\[27\]](#) pour des tensioactifs non-ioniques. Il a ainsi distingué 3 cas :

1. Pour les ethoxylates d'alcool ou d'alkylphenols, si E représente le pourcentage en masse d'oxyde d'éthylène présent dans la molécule, alors :

$$\text{HLB} = \frac{E}{5}$$

2. Pour les ethoxylates de polyalcool, si F représente le pourcentage en masse d'oxyde de polyalcool présent dans la molécule, alors :

$$\text{HLB} = \frac{E + F}{5}$$

3. Pour les ester d'acides gras de polyalcools :

$$\text{HLB} = 20 \left(1 - \frac{\text{indice de saponification}}{\text{indice d'acide}} \right)$$

Cette règle de calcul a ensuite été généralisée aux autres familles de tensioactifs par Davies et Rideal en 1961 [\[28\]](#), en attribuant des contributions de HLB à tous les groupes chimiques qui peuvent constituer une molécule amphiphile suivant la formule :

$$\text{HLB} = 7 + \sum \text{contributions des groupes hydrophiles} + \sum \text{contributions des groupes hydrophobes}$$

Des exemples de ces valeurs sont donnés dans le [tableau 1.3](#). On voit que les groupes hydrophobes ont des contributions négatives, et les groupes hydrophiles des contributions positives. Ainsi, en fonction de la valeur de la HLB d'un composé, on pourra lui attribuer des propriétés physico-chimiques telles que son pouvoir mouillant ou sa capacité à faire des émulsions directes ou indirectes.

Groupe	HLB	Groupe	HLB
<i>Hydrophile</i>		<i>Hydrophobe</i>	
-SO ₄ Na	35,7	-CF ₃	- 0,870
-CO ₂ K	21,1	-CF ₂	- 0,870
-CO ₂ Na	19,1	CH ₃	- 0,475
-CO ₂ H	2,1	-CH ₂ -	- 0,475
-OH	1,9		

TABLE 1.3 – Exemples de contributions des groupes chimiques à la HLB. Source : [\[28\]](#).

Nous arrivons alors dans le monde de la formulation chimique où les industriels sont amenés à créer des produits ayant une application bien définie. Grâce à cette échelle, les concepteurs savent que s'ils veulent créer un détergent, ils doivent avoir un produit ayant une HLB comprise entre 9 et 13 environ. Pour ce faire, ils mélangent divers composés, et c'est là qu'intervient toute la puissance de l'échelle HLB. En effet, cette grandeur est additive : un industriel souhaite faire un mélange de 20% d'huile de paraffine (HLB =

10) et de 80% d'huile minérale aromatique ($HLB = 13$), la HLB de son mélange final sera alors $10 \times 0,2 + 13 \times 0,8 = 12,4$. Cette échelle et ses règles de calcul peuvent sembler très simples d'utilisation, mais celle-ci est très phénoménologique et ne s'appuie pas sur de réels arguments théoriques, ce qui diminue son impact et son utilisation dans le milieu scientifique.

1.3.3 Le cas des insolubles

Lors de la compression de tensioactifs insolubles adsorbés à une interface à l'aide d'une barrière de Langmuir, différentes phases apparaissent en fonction de l'aire par molécule disponible et de la pression de surface définie comme :

$$\Pi = \gamma_{\text{eau}} - \gamma \quad (1.21)$$

où γ_{eau} représente la tension de surface de l'eau pure, c'est à dire 73 mN.m^{-1} . Les molécules de surfactants s'auto-organisent de manière à toujours minimiser leur énergie globale et à contenir toutes les parties de leur corps. Les différentes phases observables lors d'une compression (figure 1.19) sont très similaires à celles observées pour un corps pur : une phase gaz désordonnée et non cohésive, une phase liquide intermédiaire présentant une cohésion mais une absence d'ordre, et enfin une phase solide très cohésive et ordonnée. Enfin, lorsque la pression atteint une valeur critique Π_c , la couche se casse et s'effondre.

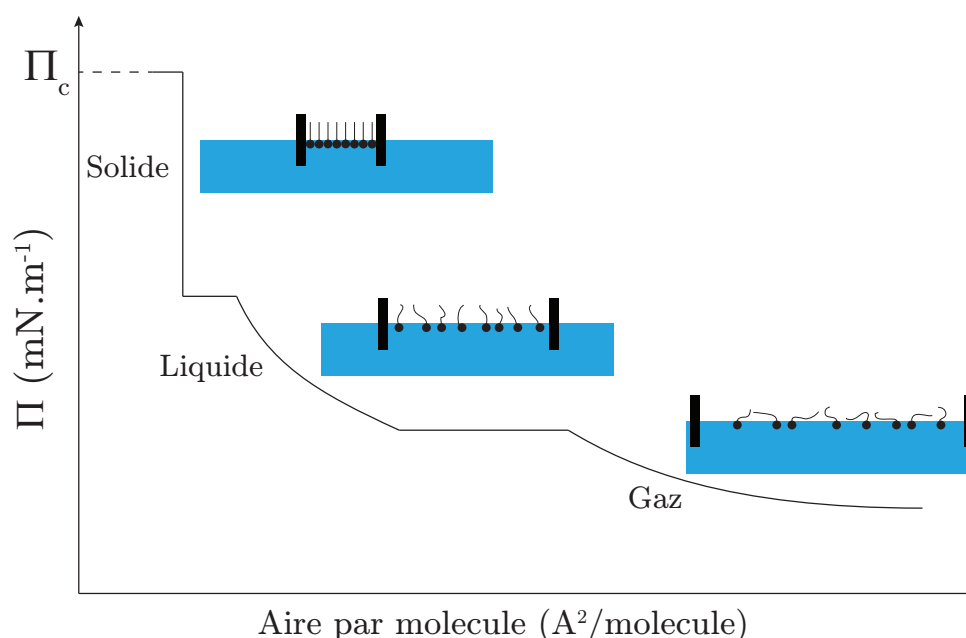


FIGURE 1.19 – Phases lors de la compression par barrière de Langmuir.

1.3.4 Applications des tensioactifs

Les tensioactifs présentent de nombreuses applications industrielles. Ils sont par exemple largement utilisés pour leurs propriétés détergentes. Si une partie de votre repas de midi a malheureusement fait une sortie de route pour venir finir sa course sur vos vêtements, lors de la lessive les molécules tensioactives vont venir s'adsorber à l'interface gras/eau, décrocher la tache et faire partir le gras avec l'eau de rinçage.

Ils sont également énormément utilisés dans l'industrie cosmétique et agroalimentaire. Bon nombre de ces produits se présentent aujourd'hui sous forme de mousses ou d'émulsions. L'eau pure, de par sa tension de surface élevée, ne mousse pas, et quand bien même quelques impuretés viendraient diminuer la tension de surface et permettre la création de quelques bulles, celles-ci s'évanouissent au bout de quelques secondes. Les tensioactifs, en venant s'adsorber aux interfaces, viennent les stabiliser et ainsi empêcher leur vieillissement.

Enfin, les surfactants sont présents à l'état naturel dans notre corps et sont utilisés en médecine. À la naissance, les parois des alvéoles pulmonaires sont collées par des fluides pulmonaires. Les tensioactifs viennent alors diminuer la tension de surface et donc la force qui tire sur les parois et les maintient collées. Le nouveau-né peut ainsi décoller ses poumons et respirer. 80 % des enfants prématurés de moins de 32 semaines d'aménorrhée présentent un déficit en tensioactifs pulmonaires à la naissance (Syndrome de la Détresse Respiratoire Infantile ou maladie des membranes hyalines). Ils ne peuvent ainsi pas décoller leurs alvéoles et sont voués à mourir par asphyxie. La technique pour les sauver consiste à les ventiler artificiellement et à venir déverser dans leurs poumons une dose de tensioactif bovin pour venir remplacer le tensioactif manquant. Le taux de mortalité passe ainsi à 5-10 %.

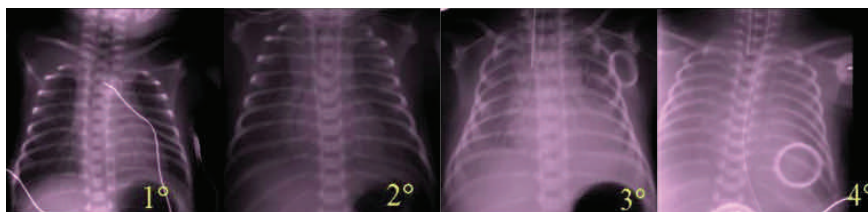


FIGURE 1.20 – Opacification des poumons d'un enfant atteint du syndrome de détresse respiratoire infantile au cours des différents stades de la maladie.

1.4 L'effet Marangoni

Nous venons de décrire les tensioactifs dans leur état "statique" *via* leur CMC ou leurs propriétés d'adsorption. Les surfactants proposent également un état "dynamique" *via* l'effet Marangoni.

1.4.1 Description du phénomène

L'effet Marangoni est un écoulement provoqué par un gradient de tension de surface le long d'une interface. La [figure 1.21](#) montre une interface fluide/fluide présentant une hétérogénéité de tension superficielle. Si l'on considère uniquement les forces de tension superficielles s'appliquant sur un petit morceau d'interface, celui-ci n'est pas à l'équilibre. Pour revenir à l'équilibre, un écoulement dans les 2 fluides est créé, et les forces visqueuses s'appliquant sur ce morceau d'interface rétablissent l'équilibre. En pratique, ce gradient de tension superficielle peut-être créé par une inhomogénéité en température, concentration de tensioactifs, ou plus atypiquement champ électrique. Cet effet est nommé après Carlo Marangoni qui le décrivit [\[29\]](#) en l'observant dans les larmes de vin que l'on peut voir sur la paroi d'un verre d'alcool comme on le montre la [figure 1.21](#).

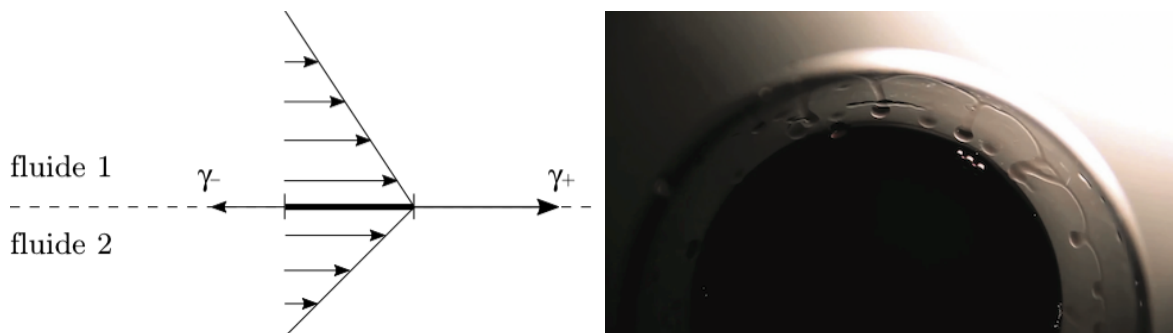


FIGURE 1.21 – À gauche : Effet Marangoni. À droite : Larmes de vin au fond d'un verre. Source : <https://www.youtube.com/watch?v=EQOQIQPZbba>.

Le liquide crée un ménisque sur la paroi du verre. Le taux d'évaporation d'alcool est proportionnel à l'épaisseur du film liquide. Le film étant plus fin en haut du ménisque, l'alcool s'évapore plus vite, la tension de surface augmente, et on crée ainsi un gradient de tension de surface qui entraîne le fluide le long de la paroi. Le liquide s'accumule en hauteur, et retombe lorsqu'il devient trop lourd, créant ces larmes caractéristiques.

1.4.2 Conséquences et applications de l'effet Marangoni

L'effet Marangoni par inhomogénéité de concentration de surface peut être de deux types :

- **intrinsèque** : Cet effet se fait à nombre de tensioactifs constant. Pour une quelconque raison, une inhomogénéité spatiale de distribution en concentration se crée, et l'effet Marangoni a tendance à ré-homogénéiser le milieu. C'est par exemple ce qui se passe dans un film de savon. Par succion capillaire, le liquide du film est aspiré dans les ménisques, ce qui fait que le film s'amincit. Par conséquent, la concentration en tensioactifs devient plus faible au centre et l'effet Marangoni s'oppose alors à cette succion et "guérit" le film de savon.

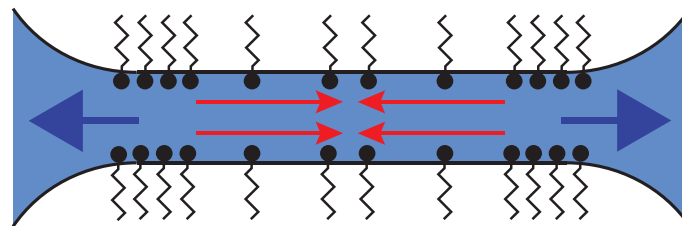


FIGURE 1.22 – Guérison d'un film de savon par effet Marangoni. En bleu, le flux par succion capillaire. En rouge, le flux Marangoni.

- **extrinsèque** : L'inhomogénéité de concentration est réalisée par l'ajout d'une quantité de tensioactifs en un point de la surface. Par effet Marangoni, les surfactants fuient le point source et s'étalent sur la surface libre.

L'effet Marangoni présente de nombreuses applications. Il est par exemple utilisé dans l'industrie pour sécher les wafers de silicium après une étape de mouillage pendant la fabrication de circuits intégrés. Des gouttes de liquide laissées à la surface du wafer peuvent causer l'oxydation des composants sur le wafer. Pour éviter la formation de ces gouttes, une vapeur d'alcool est pulvérisée sur la surface mouillée. Il en résulte un gradient de tension superficielle du wafer vers le bain duquel il sort, qui va ainsi aider la gravité à retirer l'eau de la surface et à laisser une surface parfaitement sèche.

Le suminagashi - ou "encre qui flotte sur l'eau" - est une technique japonaise du XII^e siècle considérée comme l'ancêtre de la marbrure. Cette technique consiste à déposer à la surface de l'eau de l'encre, et à disperser cette tache d'encre en déposant localement du fiel de boeuf (produit tensioactif extrait de la bile de boeuf). Sous l'effet Marangoni, cette tache d'encre va s'écouler et faire des ronds concentriques. On vient ensuite souffler sur ces ronds pour les déformer et on dépose une feuille de papier à la surface de l'eau qui va imprimer ce motif (figure 1.23).

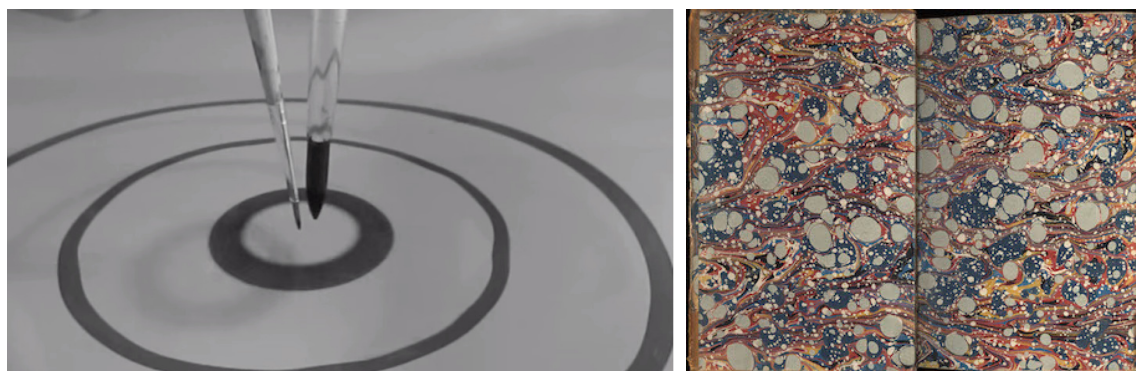


FIGURE 1.23 – À gauche : Technique du suminagashi, un pinceau vient déposer l'encre, l'autre vient déposer le savon et créer l'étalement par effet Marangoni. À droite : Papier marbré d'une reliure anglaise des années 1830. Source : <https://www.youtube.com/watch?v=4fAudTjK6E0> et Wikimedia Commons.

Enfin, la Rove Beetle (ou *Stenus Comma*) est un insecte qui utilise cet effet pour se déplacer en relâchant par son abdomen un composé chimique (la sténusine) qui abaisse la tension de surface localement. Elle crée ainsi une vague sur laquelle elle peut surfer pour se déplacer. Elle sait également contrôler cette distance de déplacement en relâchant plus ou moins de sténusine derrière elle.

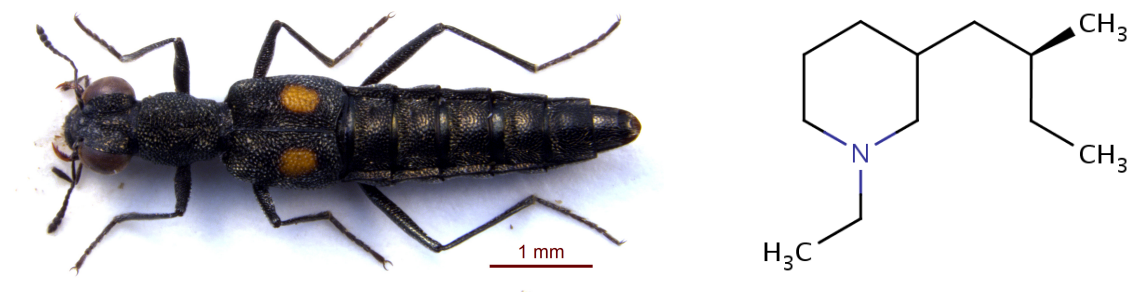


FIGURE 1.24 – À gauche : *Stenus Comma*. À droite : Sténusine. Source : Wikimedia Commons.

Contexte et état de l’art

”Y’a pas que des gens bons
à la tête de l’art”
— MC Solaar, *RMI*

L’étalement de tensioactifs aux interfaces a été largement étudié au cours des 50 dernières années avec des applications diverses et variées : protéines du lait [30, 31], transport de lipides dans les nanotubes [32, 33], dynamique et stabilité des mousses et des émulsions [34, 35], déplacement des insectes par capillarité [36, 37, 38, 39], syndrome de détresse respiratoire des nouveaux nés [40, 41] ou encore contrôle de l’évaporation de l’eau [42, 43].

Sommaire

2.1	Contexte de notre étude	19
2.2	Dépôt de tensioactifs à une interface entre 2 fluides	20
2.2.1	Dynamique d’étalement sur couche mince	20
2.2.2	Étalement stationnaire d’alcools sur couche épaisse	22
2.3	Gouttes auto-propulsées	24
2.3.1	Effet Marangoni induit par l’objet	24
2.3.2	Substrat asymétrique	26
2.3.3	Auto-propulsion par réaction chimique interne	27
2.4	Objectifs de cette thèse	27

2.1 Contexte de notre étude

Une expérience bien connue consiste à déposer des grains de poivre à la surface de l’eau et à ajouter une goutte de liquide vaisselle au centre du récipient. Les grains de poivre sont alors déplacés vers les extrémités du récipient par effet Marangoni comme on peut le voir sur la figure 2.1.

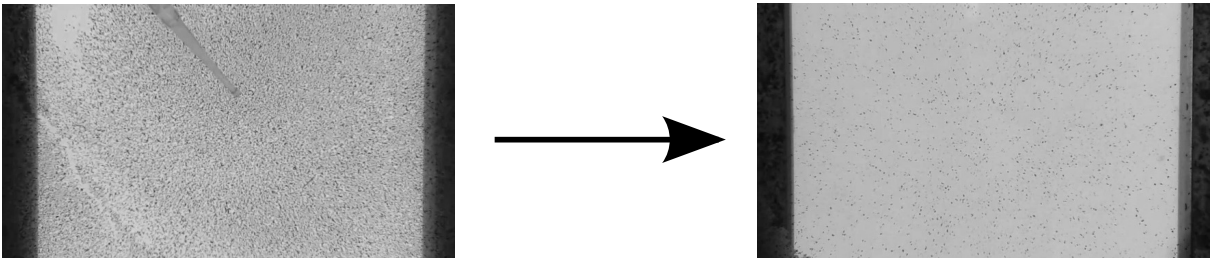


FIGURE 2.1 – Effet Marangoni avec du liquide vaisselle.

Le liquide vaisselle est un mélange de nombreux tensioactifs, solubles et insolubles dans l'eau. Au point de dépôt, les surfactants diminuent la tension de surface, on crée ainsi un gradient de tension de surface entre le point de dépôt et le reste de la surface d'eau. Ceci crée alors un écoulement Marangoni qui entraîne le fluide et les tensioactifs. Si maintenant nous reproduisons l'expérience en remplaçant le liquide vaisselle par du SDS (figure 2.2), tensioactif soluble dans l'eau, on voit que cette fois-ci les grains de poivre ne vont plus jusqu'aux extrémités du récipient, mais s'étalent sur une distance typique qui semble dépendre du tensioactif utilisé. Enfin, le trou se referme, mais pas complètement, et prend un aspect "solide".

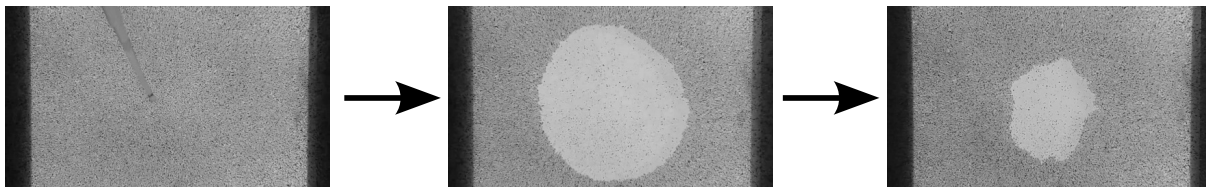


FIGURE 2.2 – Effet Marangoni avec du SDS.

Cette expérience est donc un exemple d'effet Marangoni extrinsèque. Des tensioactifs sont ajoutés en un point source et ceux-ci fuient radialement le point d'injection. C'est une expérience simple mais non-contrôlée, et qui montre une forte dépendance avec la solubilité. Si l'expérience du liquide vaisselle est bien connue, son équivalent avec des tensioactifs solubles l'est beaucoup moins. En effet, comme nous allons le voir, la littérature a largement étudié l'étalement de tensioactifs insolubles sur une fine couche d'eau, mais peu les surfactants solubles sur une couche d'eau d'épaisseur quelconque.

2.2 Dépôt de tensioactifs à une interface entre 2 fluides

La troisième partie de cette thèse porte sur le dépôt de tensioactifs solubles à une interface eau/air. Le gradient de tension de surface créé par les surfactants entraîne un écoulement Marangoni qui les fait s'étaler. Dans le cas de tensioactifs solubles, cet étalement entre en concurrence avec la diffusion des surfactants vers le volume, menant ainsi à une distance caractéristique stationnaire d'étalement. La présence de ce front d'étalement a déjà été observée dans des situations proches.

2.2.1 Dynamique d'étalement sur couche mince

Beaucoup d'études, comme par exemples celles de Jensen et Grotberg [44, 45, 41], se sont penchées sur la dynamique de l'étalement des surfactants afin de comprendre comment ce front de rayon r se comporte au cours du temps.

Les simulations numériques classiques partent d'un film plat présentant une couche de tensioactifs insolubles localisée à $t = 0$ entre $r = 0$ et $r = 1$. Généralement, les effets inertiels sont négligés, de même que les effets gravitaires, bien que ceux-ci jouent un rôle dans des films de taille millimétrique et donnent lieu à un écoulement inverse [46]. Les résultats montrent l'apparition d'un front s'éloignant du point d'injection des tensioactifs, mais également un amincissement du film liquide près de la zone d'injection figure 2.3. Cet amincissement est dû à l'équilibre entre gradient de tension de surface et contrainte visqueuse. Cette forme de profil est une preuve du couplage existant entre surface et volume. Les tensioactifs ne font pas que s'étaler à la surface, ils créent également un écoulement volumique et déforment l'interface. Il a été montré [47, 44, 48] que le front d'avancée de tensioactifs suit une loi de puissance : $t^{1/3}$ pour la configuration linéaire et $t^{1/4}$ en configuration axisymétrique. Ces comportements ont également été observés expérimentalement, même lorsque le tensioactif est soluble [49, 50, 51, 52].

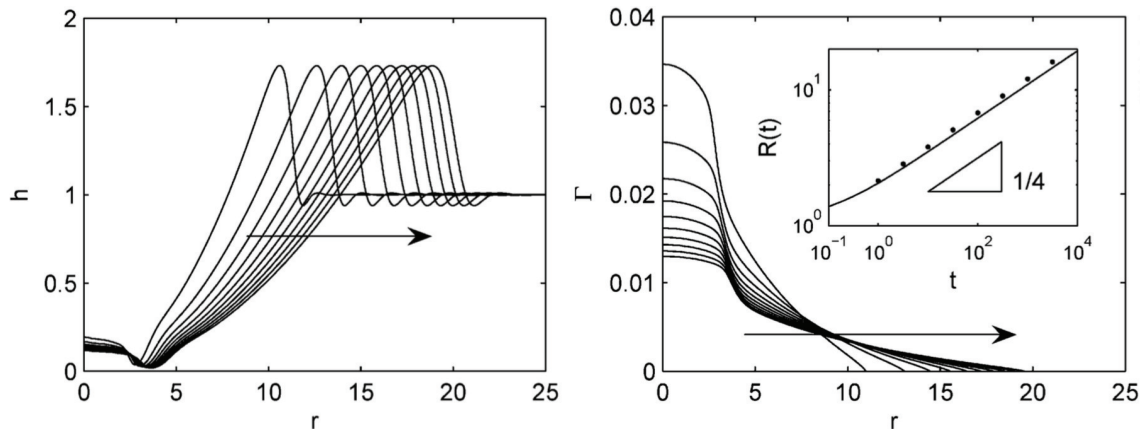


FIGURE 2.3 – Simulations numériques de l'étalement axisymétrique de tensioactifs insolubles sur un film mince. La flèche indique le sens de défilement du temps. À gauche : évolution de l'épaisseur du film au cours du temps. À droite : évolution de la concentration de surface au cours du temps. L'insert indique la position du front au cours du temps. Source : [44].

Dans le cas des surfactants solubles, la relation entre la tension de surface et la concentration de tensioactifs est un ingrédient crucial dans une telle modélisation et de nombreuses équations d'état peuvent être choisies, les plus courantes étant celle de Frumkin [21] ou de Sheludko [53]. Dans le cas d'une solution diluée, une équation d'état linéaire est utilisée.

Pour des solubles à des concentrations au-delà de la CMC, le comportement des tensioactifs et donc leur étalement est radicalement différent. Il semblerait que l'affinité du tensioactif pour l'interface, sa solubilité, sa capacité à former des micelles et à les casser puissent tous jouer un rôle, mais la situation est bien moins claire qu'aux concentrations plus faibles. Des expériences [50] ont montré un étalement en deux temps : un étalement initial rapide en $t^{1/2}$ et un étalement tardif lent en $t^{1/4}$. Ces lois de puissance dépendent de la solubilité du tensioactif dans le sens où plus celui-ci est soluble, plus les étalements sont lents, et à l'inverse, moins il est soluble, plus les puissances deviennent grande jusqu'à pouvoir atteindre $3/4$. Edmonstone et al. [54] ont modélisé l'étalement de la goutte de tensioactifs à des concentrations au-delà de la CMC et ont montré que les micelles restent dans la goutte, celle-ci agit ainsi comme un réservoir de tensioactifs, ce qui explique l'augmentation de la loi de puissance pour le premier stade d'étalement. Enfin, si l'étalement initial est très rapide, on arrive même à faire démouiller complètement le film liquide près du point d'injection.

L'étalement de tensioactifs sur film mince a également montré l'apparition d'une instabilité hydrodynamique de digitation [55, 56]. De nombreux auteurs [57, 58, 59] ont tenté d'expliquer ce phénomène qui semble être dû à une collaboration entre gradients de concentration en tensioactif, interaction avec le substrat, pré-existence d'un film et concentration en tensioactifs. Warner et al. [60] ont également montré qu'une modélisation par une goutte de tensioactifs déposée était nécessaire pour faire apparaître l'instabilité. Finalement, Edmonstone et al. [54] ont montré que les fronts d'avancée étaient vulnérables aux perturbations transverses et amenaient la même instabilité.

Enfin, notons que les tensioactifs peuvent obliger une goutte à s'étaler, même si à l'état pur celle-ci n'avait aucune volonté de s'étaler, *via* le phénomène de superspreading [62, 63, 64]. Dans le cas d'un fluide en évaporation, des oscillations de la goutte peuvent même être observées.

En conclusion, le dépôt de surfactants à une interface n'est pas un phénomène simple à appréhender et de nombreux comportements différents sont observés. Nous étudierons au cours de cette thèse l'étalement stationnaire de tensioactifs solubles à l'interface eau/air. Nous montrerons que nous observons également un front d'avancée des tensioactifs, mais sur couche épaisse, et nous ne nous intéresserons pas au régime instationnaire.

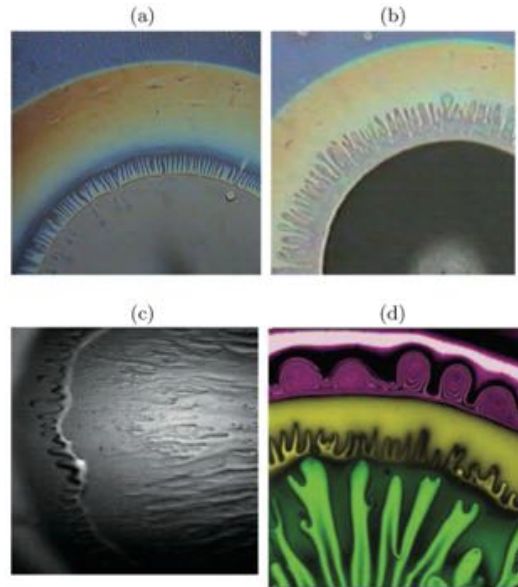


FIGURE 2.4 – Instabilités de digitation à la périphérie de l'étalement. Source : [61, 58].

2.2.2 Étalement stationnaire d'alcools sur couche épaisse

L'étude de l'étalement stationnaire de tensioactifs est beaucoup plus restreinte. À la fin des années 60, Suciú et Ruckenstein [65, 66, 67] ont étudié expérimentalement et théoriquement le dépôt continu d'alcools solubles dans l'eau sur de l'eau. Ceux-ci ne possèdent pas de CMC et ne forment pas de micelles. Ils observent la formation d'une tache de rayon constant dans le temps et une recirculation toroïdale sous la tache. Les rayons de couronne mesurés sont centimétriques et les vitesses d'écoulement surfacique de l'ordre du demi-mètre par seconde. Ils mènent une étude plus exhaustive de la dépendance du diamètre de la tache en fonction du débit d'injection d'alcool. Les auteurs disent trouver une dépendance linéaire entre diamètre et débit mais, même si certaines courbes s'ajustent avec une droite, celle-ci ne passe pas par zéro ce qui impliquerait l'existence d'une tache à débit nul. En réalité, leurs résultats montrent plutôt une dépendance sous-linéaire (figure 2.5).

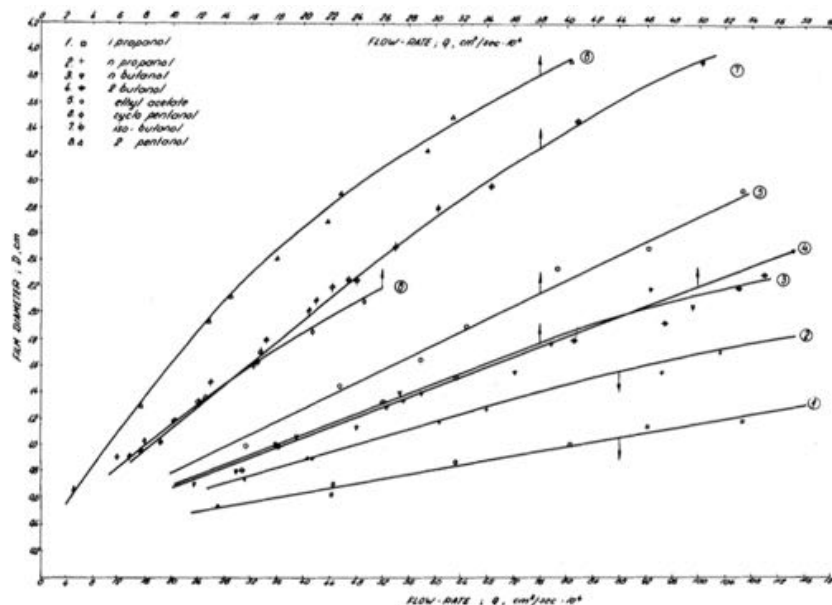


FIGURE 2.5 – Étude du diamètre de la tache en fonction du débit pour différents alcools solubles dans l'eau. Source : [65].

Des mesures de vitesse par PIV montrent un profil de vitesse assez particulier présentant une montée très rapide de la vitesse sur les premiers millimètres puis une décroissance lente sur le reste de la tache. Les vitesses mesurées peuvent aller du centimètre par seconde au demi-mètre par seconde. Les auteurs modélisent leurs résultats par une compétition entre étalement à la surface de l'eau par effet Marangoni et dissolution de l'alcool dans l'eau.

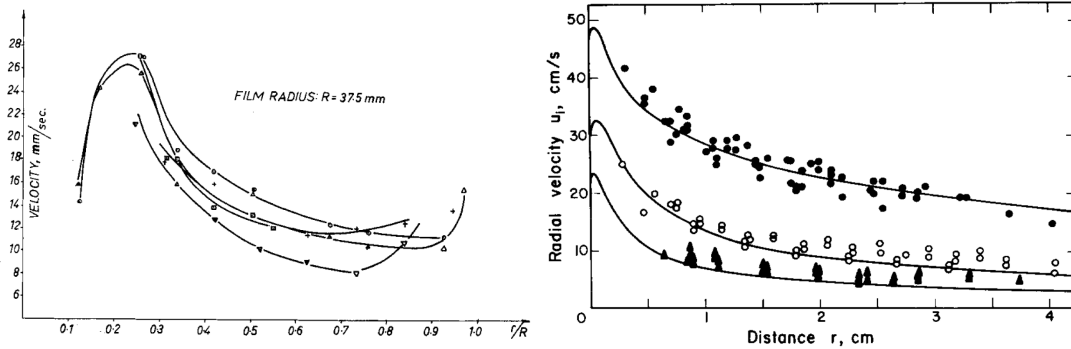


FIGURE 2.6 – Profil de vitesse en fonction de la position dans la tache. Source : [66, 67].

Bien plus tard, Mizev et al. [68, 69, 70] ont mené des expériences similaires. Ils observent également une tache mais qui décroît dans le temps sur environ 5 minutes. Les auteurs observent également des champignons de recirculation à l'extérieur de la tache. Ils évoquent un mécanisme possible de formation de la tache en mettant en avant le rôle des insolubles à l'extérieur. La fin de la tache correspond à l'équilibre entre un flux Marangoni dans le sens des r croissants et le film d'insolubles qui croît vers le point d'injection. Au bout d'un moment, le film d'insolubles a atteint le point d'injection, le $\Delta\gamma$ devient nul et la tache se referme complètement.

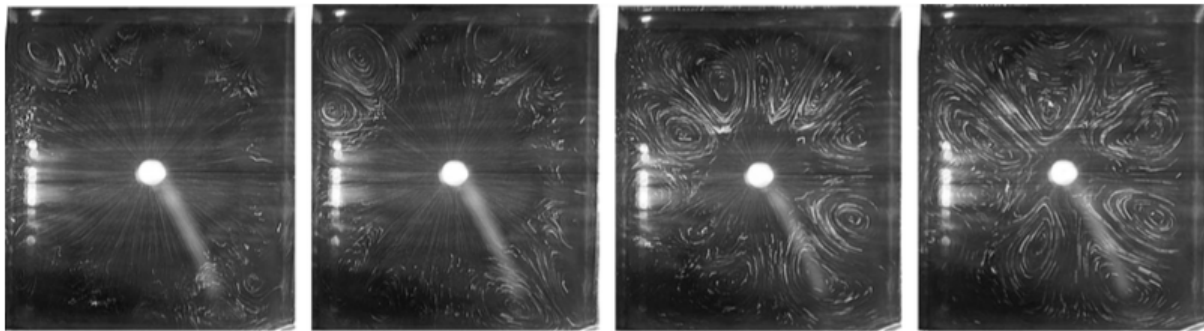


FIGURE 2.7 – Évolution de la tache au cours du temps. Source : [68].

La dernière façon de créer un gradient Marangoni stationnaire consiste à utiliser un cylindre débordant afin de se placer dans le cas d'une surface infinie. Ces études [71, 72, 73, 74, 75], aussi bien théoriques qu'expérimentales ont permis de mettre en évidence une augmentation drastique de la vitesse due aux tensioactifs, mais surtout d'accéder aux profils de concentration de surface et de tension interfaciale par diffusion de neutrons.

Enfin, une dernière expérience réalisée à l'université de Twente [76] consistant à venir déposer en continu des gouttes d'alcool sur un film mince d'eau montrent l'ouverture d'un trou avec une dépendance sous-linéaire en débit et une avancée du front en racine du temps. Cette expérience semble être le lien entre un étalement instationnaire de tensioactif soluble concentré *via* sa dépendance temporelle et un étalement stationnaire.

En conclusion, la communauté scientifique semble observer une distance d'étalement finie, mais dans certains cas celle-ci n'est pas stationnaire, il n'existe pas d'explication concrète pour rendre compte de ce qui se passe, et l'expérience similaire en remplaçant l'alcool par un tensioactif soluble n'a jamais

été menée. Nous montrerons au cours de cette thèse avec des tensioactifs solubles que nous expliquons pourquoi cette distance d'étalement finie en régime stationnaire existe et nous montrerons également que nous pouvons réinterpréter les résultats que nous venons de présenter à l'aide de notre modèle, et ce même si les alcools ne possèdent pas de CMC.

2.3 Gouttes auto-propulsées

Dans la même famille d'expériences d'effet Marangoni extrinsèque, les chercheurs se sont rendus compte que sous certaines conditions, il était possible d'obtenir un étalement asymétrique des tensioactifs et donc du mouvement. Les objets auto-propulsés ont suscité beaucoup d'intérêt au cours des deux dernières décennies afin de mieux comprendre les moteurs autonomes biologiques, mais également afin de tirer parti de leur capacité d'auto-organisation et d'étudier l'apparition d'effets collectifs dans ces systèmes. Trois mécanismes d'auto-propulsion émergent des différentes études. Ces mécanismes impliquent presque tous de nombreux composés chimiques et des conditions expérimentales non-triviales.

2.3.1 Effet Marangoni induit par l'objet

Un des premiers objets à avoir été largement étudié pour ses propriétés d'auto-propulsion est le bateau de camphre. Le camphre est un tensioactif insoluble dans l'eau qui se présente sous la forme d'un solide blanc cristallin et est utilisé en médecine pour ses propriétés antiseptiques. Déposé sur une structure flottante, il crée un gradient de tension de surface qui lui permet de se propulser. Les études [77, 78, 79, 80] ont montré que ces bateaux pouvaient se déplacer pendant plusieurs dizaines de secondes à des vitesses allant de quelques cm/s à plusieurs dizaines de cm/s. Ils exhibent des comportements collectifs lorsqu'ils sont disposés sur la même surface (figure 2.8).

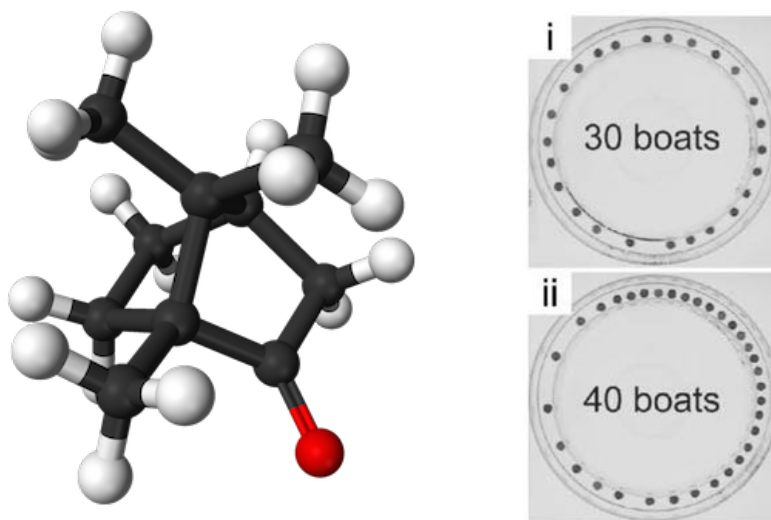


FIGURE 2.8 – À gauche : structure chimique du camphre. À droite : comportement collectif des bateaux de camphre. Source : [80].

Un autre type de bateau propulsé a été étudié par Sharma et al. [81] et consiste en un tube bouché d'un côté et rempli d'un gel gorgé d'alcool qui vient se déposer goutte par goutte à la surface de l'eau. Les temps de vie sont très longs, de l'ordre de l'heure, mais les vitesses très faibles (mm/s). Enfin, la dernière solution consiste en l'utilisation d'un MOF (Metal-Organic framework), un matériau nanoporeux rempli d'un peptide [82, 83]. Le peptide est relargué à l'arrière du bateau qui, de par ses propriétés tensioactives, crée un gradient de tension de surface. À l'arrière du bateau, le peptide s'auto-assemble, recristallise et perd ses propriétés tensioactives, la tension de surface réaugmente et le gradient Marangoni peut ainsi être maintenu. Le MOF peut ainsi naviguer à des vitesses de l'ordre du cm/s pendant une dizaine de minutes.

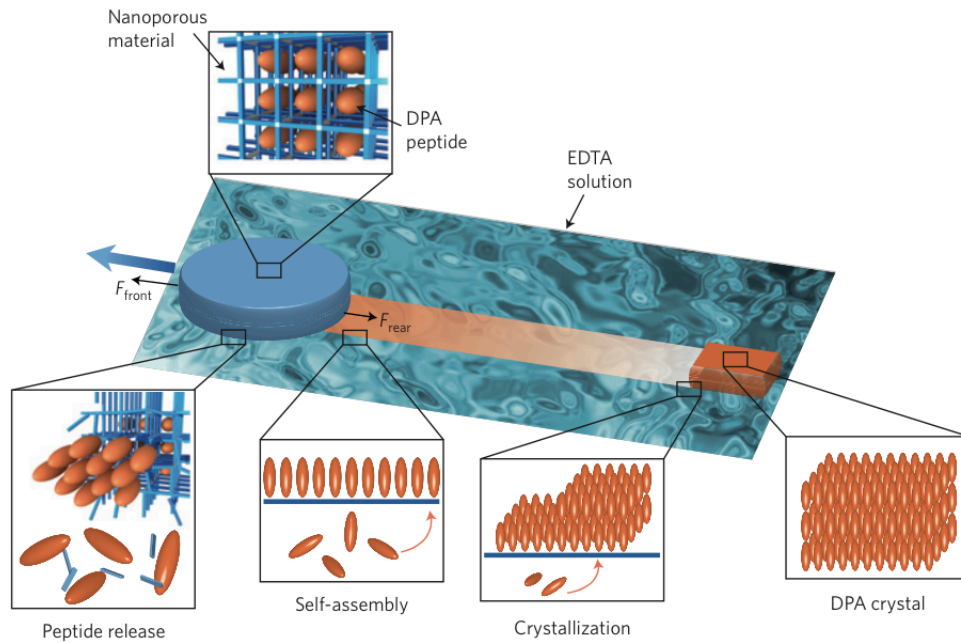


FIGURE 2.9 – Mécanisme d'auto-propulsion du MOF. Source : [82].

Plus récemment, l'intérêt des chercheurs s'est porté sur des gouttes auto-propulsées. Yoshikawa, Nagai et al. [84, 85, 86, 87, 88] ont étudié expérimentalement et théoriquement ces gouttes qui vivent quelques secondes et vont à quelques cm/s. Ensuite, Piroird et al. [89] ont montré que l'on pouvait déplacer des gouttes dans des tubes par injection de tensioactifs. Enfin, un dernier type de comportement a été mis en avant par Pimienta et al. [90], une goutte reste sur place mais exhibe plusieurs modes de rotation et plusieurs formes en fonction des caractéristiques du système (figure 2.10).

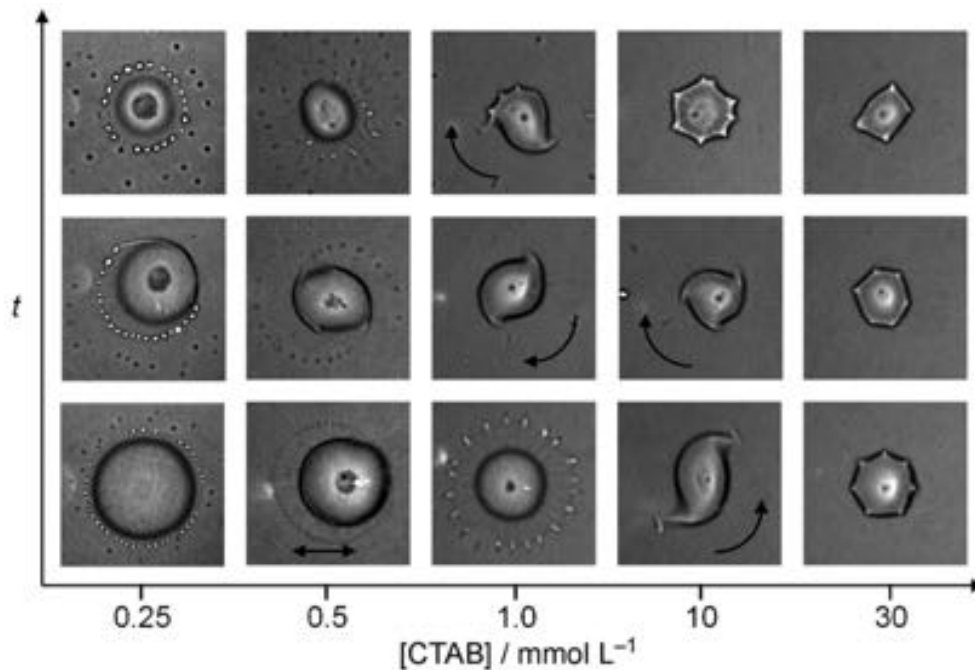


FIGURE 2.10 – Différents modes exhibés par la goutte. Source : [90].

2.3.2 Substrat asymétrique

L'autre système consiste à déposer une goutte sur une surface qui est asymétrique au niveau de la tension de surface ou des écoulements. Par exemple, il a été montré [91, 92] qu'une goutte déposée sur une plaque chauffante texturée qui rend l'écoulement de vapeur Leidenfrost anisotrope va avoir tendance à orienter la goutte dans son déplacement (figure 2.11).

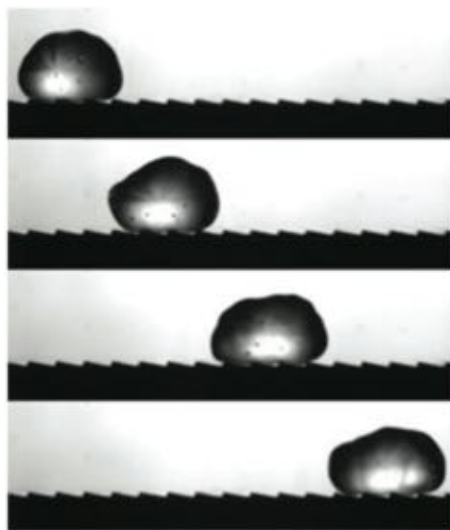


FIGURE 2.11 – Auto-propulsion par effet Leidenfrost. Source : [92].

On peut également rendre la surface anisotrope vis à vis de la tension de surface *via* l'application d'un gradient thermique [93] ou d'une tension électrique [94]. Enfin, une dernière possibilité consiste à utiliser pour le film support un liquide qui change de configuration en fonction de l'illumination. Un écoulement est créé par effet Marangoni dans le fluide support, qui génère un contre-écoulement dans la goutte d'huile et qui oriente son déplacement (figure 2.12).

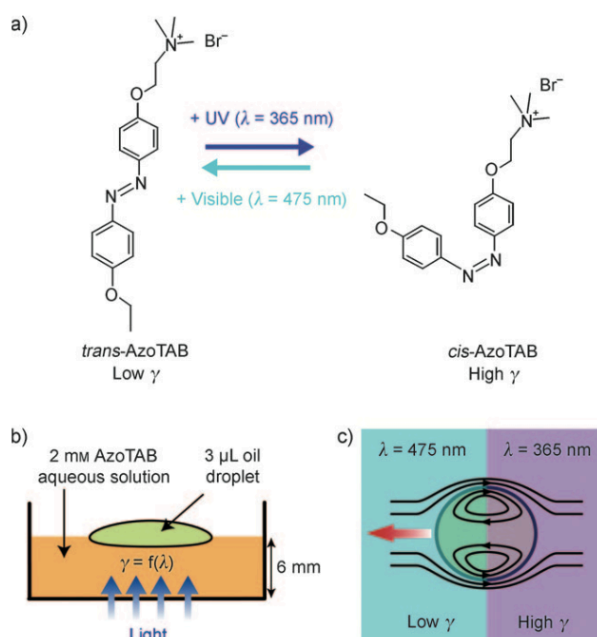


FIGURE 2.12 – Mécanisme de l'auto-propulsion par illumination. Source : [95].

2.3.3 Auto-propulsion par réaction chimique interne

Le dernier mécanisme possible est une réaction chimique au sein de la goutte qui crée une force motrice pour la goutte. Cette force motrice peut être un écoulement interne [96] ou un rejet de produit de réaction qui crée une poussée de type effet fusée [97]. Dans ce cas, la goutte n'a pas besoin d'interface pour se déplacer et peut être auto-propulsée en volume.

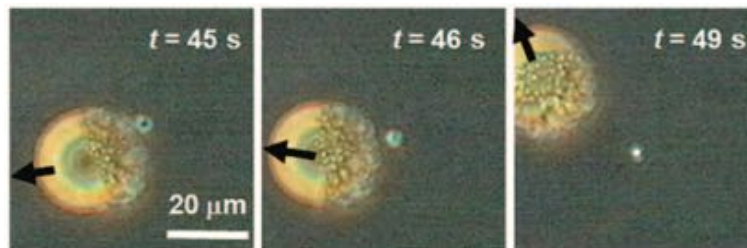


FIGURE 2.13 – Auto-propulsion par effet fusée. Source : [97].

2.4 Objectifs de cette thèse

Cette thèse s'inscrit donc dans la continuité des études déjà réalisées sur l'étalement des tensioactifs aux interfaces. Nous proposons une approche différente en étudiant exclusivement des surfactants solubles dans l'eau, et en déposant ceux-ci sur un bain d'eau de plusieurs centimètres d'épaisseur. Le choix du type d'interface, du tensioactif et du régime de dépôt change drastiquement le type de comportement observé. Cependant, toutes ces expériences montrent que les surfactants solubles s'étaient sur une distance finie qui dépend des paramètres du problème.

L'objectif de cette thèse est donc de mettre en place plusieurs expériences simples de dépôt de solubles à une interface fluide/fluide afin de clarifier les interrogations que nous avons pu émettre au cours de ce tour d'horizon de la littérature scientifique. Nous verrons dans un premier temps un équivalent de l'expérience du poivre, mais avec des tensioactifs solubles et en régime stationnaire. Un surfactant est déposé à débit contrôlé à une interface eau/air et exhibe une distance d'étalement caractéristique. Ensuite, nous nous pencherons sur l'étalement d'une goutte de tensioactifs à une interface eau/huile. L'écoulement Marangoni ainsi créé déforme l'interface eau/huile qui peut venir percer l'interface huile/air et faire démouiller l'huile. Enfin, nous nous intéresserons au mouvement d'une goutte de Triton X-100 à la surface de l'eau. Ce tensioactif a la particularité de se solidifier au contact de l'eau, ce qui permet à la goutte de flotter. Celle-ci crée ensuite un gradient de tension de surface qui lui permet de s'auto-propulser.

Partie II

Effet Marangoni à une interface fluide/fluide : modélisation

Interface liquide-air

Dans ce chapitre, nous modélisons le dépôt local et l'étalement de tensioactifs à une interface eau/air, à débit contrôlé. Nous allons dans un premier temps décrire le système par une approche purement en lois d'échelles. Puis, dans un second temps, nous allons dériver les équations du mouvement et montrer que les champs de vitesse et de concentration sont auto-similaires et obéissent à une courbe maîtresse. Nous en déduirons alors une distance typique d'étalement et une vitesse caractéristique de l'écoulement.

Sommaire

3.1	Système étudié	31
3.2	Équations du système	32
3.2.1	Équations volumiques	32
3.2.2	Conditions aux limites	32
3.3	Approche en lois d'échelle	33
3.3.1	Couche limite visqueuse	33
3.3.2	Couche limite massique	34
3.3.3	Continuité de la contrainte tangentielle	34
3.3.4	Conservation de la masse	35
3.3.5	Lois d'échelles	36
3.4	Dérivation des équations du mouvement	37
3.4.1	Existence d'une courbe maîtresse	37
3.4.2	Passage à la configuration linéaire	38
3.5	Retour aux unités Physiques	39
3.5.1	Échelles de vitesse et de longueur	39
3.5.2	Lois d'échelles	40
3.5.3	Détermination de c^*	40
3.6	Déformation de l'interface	41

3.1 Système étudié

Le système étudié est celui entraperçu lors de l'expérience des grains de poivre décrite précédemment. Un réservoir de tensioactifs dépose en continu des surfactants solubles à la surface de l'eau. Ceux-ci s'évalent par effet Marangoni, et une compétition naît entre advection à la surface et diffusion vers le volume, qui mène à une distance d'étalement caractéristique des tensioactifs. Cette distance d'étalement est appelée rayon tache dans toute la suite. Un équilibre se crée entre concentration surfacique et volumique, et le système complet est décrit par un jeu de 3 équations aux dérivées partielles non-linéaires couplées.

Nous étudierons dans ce chapitre 2 configurations :

- **configuration axisymétrique** : le réservoir de tensioactifs est un point source et les surfactants s'évalent radialement sur une distance R . Le système est décrit en coordonnées cylindriques (r, θ, z) .

- **configuration linéaire** : le réservoir de tensioactifs est une ligne source de longueur H et l'écoulement est confiné de telle manière que les tensioactifs s'étalent linéairement sur une distance L . Le système est décrit en coordonnées cartésiennes (x, y, z) .

Le passage de la configuration axisymétrique à linéaire se fera en faisant tendre r vers l'infini dans les équations du mouvement, et en remplaçant r par x et R par L . Les notations du problème en coordonnées cylindriques sont résumées dans le [tableau 3.1](#).

Grandeur	Notation
Vitesse du fluide	$\mathbf{v} = u(r, z)\mathbf{e}_r + v(r, z)\mathbf{e}_z$
Pression	$p(r, z)$
Concentration volumique	$c(r, z)$
Concentration surfacique	$\Gamma(r)$
Tension de surface	$\gamma(r)$
Viscosité	η
Masse volumique	ρ
Coefficient de diffusion	D
Largeur de l'écoulement confiné	H

TABLE 3.1 – Notations du problème en coordonnées cylindriques.

3.2 Équations du système

3.2.1 Équations volumiques

En géométrie cylindrique, l'équation de Navier-Stokes projetée sur \mathbf{e}_r et \mathbf{e}_z s'écrit :

$$\begin{cases} \rho \left(\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial r} + v \frac{\partial u}{\partial z} \right) = -\frac{\partial p}{\partial r} + \eta \left(\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} - \frac{u}{r^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) \\ \rho \left(\frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial r} + v \frac{\partial v}{\partial z} \right) = -\frac{\partial p}{\partial z} - \rho g + \eta \left(\frac{\partial^2 v}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v}{\partial r} - \frac{v}{r^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) \end{cases} \quad (3.1)$$

Ces équations décrivent l'écoulement du liquide en opposant les effets visqueux et inertiels. L'équation de conservation de la masse s'écrit :

$$\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{u}{r} + \frac{\partial v}{\partial z} = 0 \quad (3.2)$$

Enfin, l'équation de convection-diffusion pour le tensioactif s'exprime :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial r} + v \frac{\partial c}{\partial z} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} - \frac{c}{r^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (3.3)$$

Cette équation décrit la dynamique de diffusion des surfactants qui peuvent à la fois diffuser et être advectés.

3.2.2 Conditions aux limites

À l'interface, la conservation de la contrainte tangentielle impose :

$$\eta \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial v}{\partial r} \right) = \frac{\partial \gamma}{\partial r} \quad \text{en } z = 0 \quad (3.4)$$

Cette relation est à l'origine du couplage entre l'écoulement et le transport de surfactants *via* la dépendance de la tension de surface avec la concentration en tensioactifs. Le gradient de tension de surface, terme moteur de l'écoulement, est situé à l'interface entre l'eau et l'air, la vitesse sera donc maximale à la

surface et son ordre de grandeur sera noté U dans la suite. La conservation de la masse de surfactants à l'interface $z = 0$ s'écrit :

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (ru\Gamma) = -D \frac{\partial c}{\partial z} \quad \text{en } z = 0 \quad (3.5)$$

Nous considérons dans cette étude que l'échange de tensioactifs à l'interface est gouverné par la diffusion vers le volume. Ceci va donner naissance à une distance d'étalement R , symbole de l'équilibre entre l'advection par effet Marangoni et diffusion vers le bain. R est donc définie comme la distance à partir de laquelle la concentration de surface en tensioactifs devient nulle. L'interface est donc à l'équilibre avec la sous-phase et $\Gamma(r) = \Gamma_{\text{eq}}(c(r, 0))$. De plus, nous supposons que la tension de surface est égale à la tension de surface à l'équilibre $\gamma(r) = \gamma_{\text{eq}}(c(r, 0))$. La courbe maîtresse ne sera obtenue que dans l'approximation linéaire :

$$\begin{cases} \Gamma(r) = F\left(\frac{c}{c^*}\right) \Gamma_{\text{max}} \\ \gamma(r) = \gamma_0 - G\left(\frac{c}{c^*}\right) \Delta\gamma \end{cases} \quad (3.6)$$

où F et G sont deux fonctions devant simplement vérifier $F(0) = G(0) = 0$ et $F(1) = G(1) = 1$.

3.3 Approche en lois d'échelle

Nous cherchons un ordre de grandeur de la distance caractéristique d'étalement R et de la vitesse caractéristique de l'écoulement de surface U .

3.3.1 Couche limite visqueuse

La contrainte Marangoni crée un écoulement sur une épaisseur caractéristique appelée couche limite visqueuse. Ce problème est similaire au problème de l'écoulement uniforme arrivant sur une plaque fixe. Au contact de cette plaque va se former une couche limite visqueuse due aux frottements sur cet obstacle.

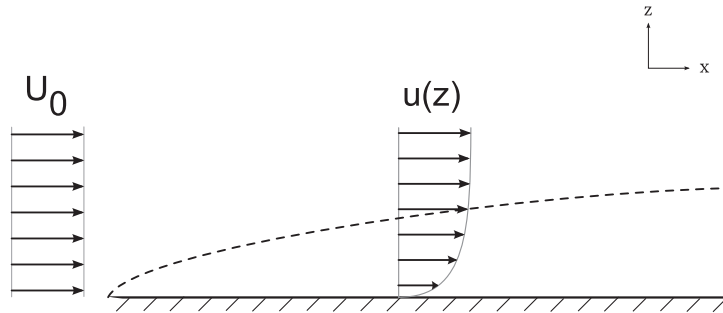


FIGURE 3.1 – Forme générale d'une couche limite visqueuse dans le cas d'un écoulement uniforme arrivant sur une plaque fixe.

L'écoulement est stationnaire, incompressible et on suppose qu'il n'existe pas de gradient de pression horizontal. Appelons respectivement U l'ordre de grandeur de la vitesse u , R l'échelle de longueur dans la direction r et l_v celle suivant z . On suppose $l_v \ll R$.

À l'ordre dominant, l'équation de Navier-Stokes suivant la direction r 3.1 nous donne :

$$\rho u \frac{\partial u}{\partial r} = \eta \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \quad (3.7)$$

$$\Rightarrow \rho \frac{U^2}{R} \sim \eta \frac{U}{l_v^2} \quad (3.8)$$

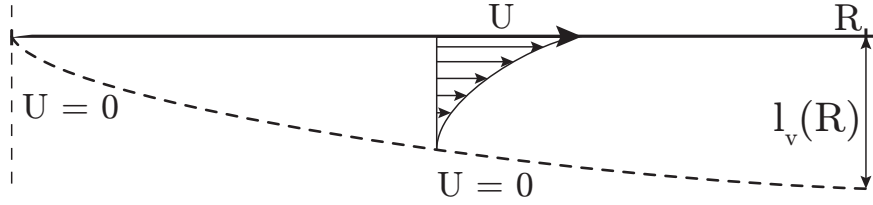


FIGURE 3.2 – Forme de la couche limite visqueuse dans notre système

$$\Rightarrow l_v \sim \sqrt{\frac{\eta R}{\rho U}} \sim \frac{R}{\sqrt{Re}} \quad (3.9)$$

En dehors de cette couche limite, la vitesse est nulle, et u varie de U à 0 entre $z = 0$ et $z = -l_v$. On peut voir que notre hypothèse initiale $l_v \ll R$ est vérifiée dans le cas où $Re \gg 1$.

3.3.2 Couche limite massique

De la même manière que la couche limite visqueuse représente l'entraînement visqueux du fluide sur une certaine épaisseur, un écoulement arrivant sur un réservoir de matière va entraîner des molécules de ce réservoir sur une épaisseur caractéristique appelée couche limite massique.

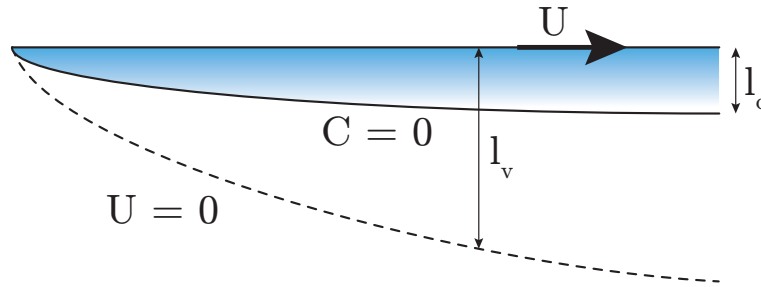


FIGURE 3.3 – Forme de la couche limite massique associée à la couche limite visqueuse.

Les notations et hypothèses sont les mêmes que pour la couche limite visqueuse, mais cette fois-ci nous appellerons l_c l'échelle de longueur suivant z . On suppose $l_c \ll R$, mais également $l_c \ll l_v$, ce qui va nous permettre de supposer la vitesse constante et uniforme dans la couche limite massique. À l'ordre dominant, l'équation de convection-diffusion 3.3 nous donne :

$$u \frac{\partial C}{\partial r} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (3.10)$$

$$\Rightarrow l_c \sim \sqrt{\frac{DR}{U}} = \frac{l_v}{\sqrt{Sc}} \quad (3.11)$$

où $Sc = \frac{\eta}{\rho D}$ représente le nombre de Schmidt qui compare la diffusion de matière aux effets visqueux, à la manière du nombre de Prandtl en thermique. On peut voir que notre hypothèse initiale $l_c \ll l_v$ est vérifiée dans le cas où $Sc \gg 1$, c'est à dire lorsque les effets convectifs dominent sur les effets diffusifs. En dehors de cette couche limite, la concentration en surfactants est nulle.

3.3.3 Continuité de la contrainte tangentielle

Nous avons mentionné précédemment que pour établir l'équilibre des forces sur le petit morceau d'interface soumis à l'effet Marangoni, un écoulement est créé dans les 2 fluides environnants et les forces visqueuses qui en découlent viennent assurer l'équilibre. Considérons l'élément d'interface de la figure 3.4

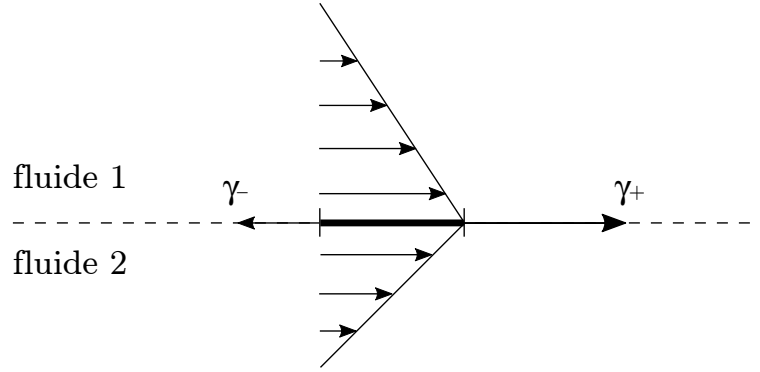


FIGURE 3.4 – Forces agissant sur un morceau d'interface soumis à l'effet Marangoni.

de longueur dr et de largeur L .

Nous allons démontrer une version simplifiée de l'équation 3.12 dans laquelle nous ne considérons aucun écoulement perpendiculairement à l'interface entre les deux fluides. Cet élément d'interface doit être à l'équilibre, on a donc :

$$-\eta_2 L dr \frac{\partial u_2}{\partial z} + \eta_1 L dr \frac{\partial u_1}{\partial z} + (\gamma(r+dr) - \gamma(r)) L = 0 \quad (3.12)$$

Dans le cas où le fluide 1 est de l'air et le fluide 2 de l'eau, on a $\eta_2 \frac{\partial u_2}{\partial z} / \eta_1 \frac{\partial u_1}{\partial z} \sim \eta_2 \frac{\partial u_2}{\partial z} / \eta_1 \frac{\partial u_1}{\partial z} \sim \sqrt{\frac{\eta_2 \rho_2}{\eta_1 \rho_1}} \sim 10^{-3}$. On pourra donc négliger la contrainte visqueuse due à l'air et on trouve la forme simplifiée de l'équation 3.12 :

$$\eta \frac{\partial u}{\partial z} = \frac{\partial \gamma}{\partial r} \quad (3.13)$$

où η et u représentent respectivement la viscosité de l'eau et la vitesse dans l'eau. En loi d'échelle, cette équation donne :

$$\eta \frac{U}{l_v} \sim \frac{\Delta \gamma}{R} \Rightarrow \sqrt{\eta \rho R U^3} \sim \Delta \gamma \quad (3.14)$$

3.3.4 Conservation de la masse

Les 2 inconnues du système sont R et U , et nous n'avons ici qu'une équation (équation 3.14). Nous fermons le problème en considérant la conservation de la masse de tensioactifs. Les surfactants déposés à la surface ne sont plus à l'interface en dehors de la tache. En effet, dans le cas contraire, un gradient de tension superficielle subsisterait et ils continueraient à s'étaler par effet Marangoni. Il y a donc égalité des débits de dépôt et de diffusion des tensioactifs vers le volume comme le montre la figure 3.5.

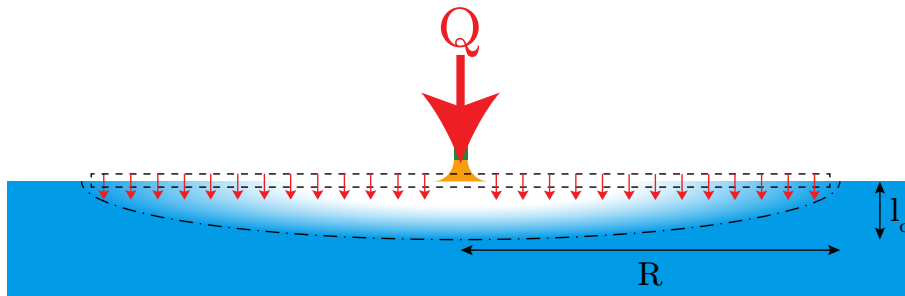


FIGURE 3.5 – Conservation de la masse de tensioactifs. Le cadre pointillé représente le volume de contrôle sur lequel nous effectuons le bilan.

Ainsi, la tache est une surface d'échange des tensioactifs entre l'interface et le volume. Par un bilan sur un volume de contrôle d'extension latérale R et d'extension verticale inférieure à l_c , la conservation du débit s'exprime :

$$Q = AD \frac{\partial C}{\partial z} \quad (3.15)$$

avec A l'aire de la tache, ce qui donne en loi d'échelle :

$$Q \sim AD \frac{c^*}{l_c} \Rightarrow Q \sim Ac^* \sqrt{\frac{DU}{R}} \quad (3.16)$$

Nous montrerons au chapitre 6 que c^* , qui est la concentration caractéristique de la sous-phase, est égale à la CMC du tensioactif utilisé.

3.3.5 Lois d'échelles

On se retrouve donc avec un système à 2 équations (3.14 et 3.16) et 2 inconnues (R et U). Le problème est fermé et nous pouvons en déduire les lois d'échelles correspondantes.

En configuration axisymétrique, la surface d'échange s'exprime $A \sim R^2$, et on trouve :

$$\begin{cases} \Delta\gamma \sim \sqrt{\eta\rho R U^3} \\ Q \sim c^* \sqrt{DUR^3} \end{cases} \quad (3.17)$$

$$\Rightarrow \begin{cases} R \sim \left(\frac{Q}{c^*}\right)^{3/4} \left(\frac{\eta\rho}{\Delta\gamma^2 D^3}\right)^{1/8} \\ U \sim \left(\frac{c^* \Delta\gamma^3}{Q}\right)^{1/4} \left(\frac{D}{(\eta\rho)^3}\right)^{1/8} \end{cases} \quad (3.18)$$

En configuration linéaire, la surface d'échange s'exprime $A \sim LH$, et on trouve, en remplaçant R par L dans les équations 3.14 et 3.16 :

$$\begin{cases} \Delta\gamma \sim \sqrt{\eta\rho L U^3} \\ Q \sim Hc^* \sqrt{DUL} \end{cases} \quad (3.19)$$

$$\Rightarrow \begin{cases} L \sim \left(\frac{Q}{Hc^*}\right)^3 \left(\frac{\eta\rho}{\Delta\gamma^2 D^3}\right)^{1/2} \\ U \sim \frac{Hc^* \Delta\gamma}{Q} \left(\frac{D}{\eta\rho}\right)^{1/2} \end{cases} \quad (3.20)$$

Nous pouvons donc voir que en prenant en compte la solubilité du surfactant, le système admet des solutions et nous pouvons tirer des équations une distance caractéristique d'étalement ainsi qu'une vitesse caractéristique de l'écoulement.

On voit que le changement de géométrie entraîne des changements drastiques dans les lois d'échelles. On passe ainsi d'une loi d'échelle contenant uniquement des puissances sous-linéaires en géométrie cylindrique à une loi d'échelle contenant des puissances bien supérieures à 1 en géométrie linéaire. Ainsi, il sera plus difficile de voir des changements expérimentaux en fonction des différents paramètres en géométrie axisymétrique, mais on pourra faire varier ces paramètres sur une grande gamme. En revanche, la géométrie confinée exhibera de grandes variations expérimentales pour un petit changement dans les paramètres, mais la gamme de variation des paramètres sera beaucoup plus restreinte par les dimensions spatiales du dispositif expérimental. Nous allons montrer dans la suite qu'une dérivation propre des équations du mouvement donne les mêmes résultats.

3.4 Dérivation des équations du mouvement

Les équations volumiques 3.1, 3.2 et 3.3 impliquent les 4 inconnues u , v , p et c . Le problème est fermé grâce aux conditions aux limites $u = v = c = 0$ en $z \rightarrow -\infty$ et $r \rightarrow \infty$, où la pression est considérée comme hydrostatique. À l'interface $z = 0$, nous imposons $v(r, 0) = 0$ et $p(r, 0) = 0$, et nous imposons à $u(r, z)$ et $v(r, z)$ de respecter les équations 3.4 et 3.5. Nous n'allons pas résoudre complètement ce problème mais, sous l'hypothèse de stationnarité de l'écoulement et en utilisant certaines approximations, nous allons adimensionner les équations pour les transformer en un système n'impliquant aucun paramètre physique dont la seule solution est la courbe maîtresse que nous cherchons.

3.4.1 Existence d'une courbe maîtresse

L'approximation principale de notre analyse consiste en la séparation des échelles verticales et horizontales. Les longueurs verticales sont supposées nettement inférieures aux longueurs horizontales, ce qui est une hypothèse usuelle dans l'étude des couches limites. Les équations 3.1 et 3.3 sont adimensionnées par les grandeurs suivantes :

$$\begin{aligned} r &= X R_0 & u &= U U_0 \\ c &= C c^* & v &= V \frac{l_v}{R_0} U_0 \\ z &= Z_1 l_v & z &= Z_2 l_c \end{aligned}$$

où Z_1 et Z_2 sont les échelles de longueur verticale respectives de variations de la vitesse et de la concentration. À ce point, les paramètres R_0 et U_0 sont choisis arbitrairement et doivent seulement satisfaire $l_c \ll l_v \ll R_0$, condition que nous vérifierons à posteriori. La concentration c^* est la concentration au point d'injection $c(0, 0)$. En régime permanent, l'équation de Navier-Stokes 3.1 suivant \mathbf{e}_r et l'équation de conservation de la masse 3.5 deviennent alors :

$$U \frac{\partial U}{\partial X} + V \frac{\partial U}{\partial Z_1} = \frac{\partial^2 U}{\partial Z_1^2} \quad (3.21)$$

$$\frac{\partial U}{\partial X} + \frac{U}{X} + \frac{\partial V}{\partial Z_1} = 0 \quad (3.22)$$

Dans cette approximation, la pression est hydrostatique et ne dépend donc pas de r . L'équation 3.3 en régime permanent devient :

$$U \frac{\partial C}{\partial X} + \frac{l_v}{l_c} V \frac{\partial C}{\partial Z_2} = \frac{\partial^2 C}{\partial Z_2^2} \quad (3.23)$$

Étant donné que $Z_1 = l_c Z_2 / l_v \ll Z_2$ l'équation 3.23 peut être développée à l'ordre 1 en Z_1 , c'est à dire tant que $Z_2 \sim 1$. En notant $U_s(X) = U(X, 0)$ et en utilisant l'équation 3.22, on a :

$$V(X, Z_1) = V(X, 0) + Z_1 \frac{\partial V}{\partial Z_1} = -\frac{Z_1}{X} \frac{\partial}{\partial X} (X U_s) = -\frac{Z_2 l_c}{X l_v} \frac{\partial}{\partial X} (X U_s) \quad (3.24)$$

On obtient finalement, au premier ordre en l_c/l_v :

$$U_s \frac{\partial C}{\partial X} - \frac{Z_2}{X} \frac{\partial}{\partial X} (X U_s) \frac{\partial C}{\partial Z_2} = \frac{\partial^2 C}{\partial Z_2^2} \quad (3.25)$$

D'autre part, l'équation 3.5 en régime permanent devient :

$$\frac{1}{X} \frac{\partial}{\partial X} (X U_s F) = -\frac{D c^* R_0}{\Gamma_{max} U_0 l_c} \frac{\partial C}{\partial Z_2} \quad (3.26)$$

Nous pouvons choisir R_0 de façon à pouvoir enlever le paramètre physique de l'équation précédente, on prend donc :

$$R_0 = \frac{\Gamma_{max} U_0 l_c}{D c^*} = \left(\frac{\Gamma_{max}}{c^*} \right)^2 \frac{U_0}{D} \quad (3.27)$$

et on trouve finalement :

$$\frac{1}{X} \frac{\partial}{\partial X} (X U_s F) = - \frac{\partial C}{\partial Z_2} \quad (3.28)$$

Pour une fonction donnée $U_s(X)$, les équations 3.25 et 3.28 nous permettent de trouver la fonction $C(U_s; X, Z_2)$. Le champ de concentration est couplé uniquement à la vitesse interfaciale $U_s(X)$ et non à la totalité du champ de vitesse $U(X, Z_1)$ car $l_c \ll l_v$.

La continuité de la contrainte tangentielle 3.4 devient, en $Z_1 = 0$:

$$\frac{\partial U}{\partial Z_1} = - \frac{\Delta \gamma l_v}{R_0 \eta U_0} \frac{\partial G}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial X} \quad (3.29)$$

De la même manière que pour R_0 , U_0 est choisi de façon à supprimer le paramètre physique de l'équation précédente. On prend donc :

$$U_0 = \frac{l_v \Delta \gamma}{\eta R_0} \frac{\partial G}{\partial C} = \left(\frac{\Delta \gamma^2}{\rho \eta R_0} \left(\frac{\partial G}{\partial C} \right)^2 \right)^{1/3} \quad (3.30)$$

et on trouve finalement :

$$\frac{\partial U}{\partial Z_1} = - \frac{\partial C}{\partial X} \quad \text{en } Z_1 = 0 \quad (3.31)$$

Étant donné que $\frac{\partial C}{\partial X}(X, 0)$ est une fonction de U_s et X seulement, le problème est fermé et admet une solution unique indépendante de tout paramètre physique $(\hat{U}, \hat{V}, \hat{C})$.

3.4.2 Passage à la configuration linéaire

En faisant tendre X vers l'infini, seules les équations 3.22, 3.25, 3.28 changent et deviennent :

$$\begin{cases} \frac{\partial U}{\partial X} + \frac{\partial V}{\partial Z_1} = 0 \\ U_s \frac{\partial C}{\partial X} - Z_2 \frac{\partial U_s}{\partial X} \frac{\partial C}{\partial Z_2} = \frac{\partial^2 C}{\partial Z_2^2} \\ \frac{\partial}{\partial X} (U_s F) = - \frac{\partial C}{\partial Z_2} \end{cases} \quad (3.32)$$

en prenant toujours :

$$\begin{cases} R_0 = \frac{\Gamma_{max} U_0 l_c}{D c^*} = \left(\frac{\Gamma_{max}}{c^*} \right)^2 \frac{U_0}{D} \\ U_0 = \frac{l_v \Delta \gamma}{\eta R_0} \frac{\partial G}{\partial C} = \left(\frac{\Delta \gamma^2}{\rho \eta R_0} \left(\frac{\partial G}{\partial C} \right)^2 \right)^{1/3} \end{cases} \quad (3.33)$$

3.5 Retour aux unités Physiques

3.5.1 Échelles de vitesse et de longueur

La concentration interfaciale n'étant pas le paramètre expérimental auquel nous avons accès, nous la remplaçons par le flux total de tensioactifs Q . Pour ce faire, nous intégrons sur toute la surface l'équation 3.5, ce qui correspond physiquement au fait que tout le tensioactif déposé à la surface diffuse vers le volume sur une surface d'échange de l'ordre de R_0^2 . On a alors :

$$Q = D \int_0^{2\pi} \int_0^\infty \frac{\partial c}{\partial z} r dr d\theta \quad (3.34)$$

$$= - \int_0^{2\pi} \int_0^\infty \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r u_s \Gamma) r dr d\theta \quad (3.35)$$

$$= K_{\text{cyl}} U_0 R_0 \Gamma_{\text{max}} \quad (3.36)$$

avec $K_{\text{cyl}} = 2\pi \lim_{X \rightarrow 0} (X U_s F)$ un nombre. Ainsi, en utilisant les équations 3.27, 3.30 et 3.36, on trouve :

$$\begin{cases} R_0 = \left(\frac{Q}{K_{\text{cyl}} c^*} \right)^{2/3} \frac{1}{(D U_0)^{1/3}} \\ U_0 = \left(\frac{\Delta \gamma^2}{\rho \eta R_0} \left(\frac{\partial G}{\partial C} \right)^2 \right)^{1/3} \end{cases} \quad (3.37)$$

$$\Rightarrow \begin{cases} R_0 = \left(\frac{Q}{K_{\text{cyl}} \frac{\partial G}{\partial C} c^*} \right)^{3/4} \left(\frac{\eta \rho}{\Delta \gamma^2 D^3} \right)^{1/8} \\ U_0 = \left(\frac{K_{\text{cyl}} c^* \Delta \gamma^3}{Q} \left(\frac{\partial G}{\partial C} \right)^3 \right)^{1/4} \left(\frac{D}{(\eta \rho)^3} \right)^{1/8} \end{cases} \quad (3.38)$$

Dans le cas de la configuration linéaire, l'intégration de l'équation 3.5 nous donne :

$$Q = D \int_{-H/2}^{H/2} \int_0^\infty \frac{\partial c}{\partial z} dx dy \quad (3.39)$$

$$= - \int_{-H/2}^{H/2} \int_0^\infty \frac{\partial}{\partial x} (u_s \Gamma_{\text{max}} F) dx dy \quad (3.40)$$

$$= K_{\text{lin}} U_0 H \Gamma_{\text{max}} \quad (3.41)$$

avec $K_{\text{lin}} = \lim_{X \rightarrow 0} (U_s F)$ un nombre. Ainsi, en utilisant les équations 3.27, 3.30 et 3.41, on trouve :

$$\begin{cases} R_0 = \left(\frac{Q}{K_{\text{lin}} H c^*} \right)^2 \frac{1}{D U_0} \\ U_0 = \left(\frac{\Delta \gamma^2}{\rho \eta R_0} \left(\frac{\partial G}{\partial C} \right)^2 \right)^{1/3} \end{cases} \quad (3.42)$$

$$\Rightarrow \begin{cases} R_0 = \left(\frac{Q}{K_{\text{lin}} H c^*} \right)^3 \left(\frac{\eta \rho}{\Delta \gamma^2 \left(\frac{\partial G}{\partial C} \right)^2 D^3} \right)^{1/2} \\ U_0 = \frac{K_{\text{lin}} H c^* \Delta \gamma}{Q} \frac{\partial G}{\partial C} \left(\frac{D}{\eta \rho} \right)^{1/2} \end{cases} \quad (3.43)$$

3.5.2 Lois d'échelles

Toutes les grandeurs physiques peuvent être déduites de la solution unique $(\hat{U}, \hat{V}, \hat{C})$. Si on définit la distance d'étalement R (ou L) comme la distance à laquelle la vitesse est une petite fraction ϵ de la vitesse maximale, alors R (ou L) est donné par $R = R_0 X_s$ (ou $L = R_0 X_s$) avec X_s vérifiant $\hat{U}(X_s) = \epsilon \hat{U}_{max}$. De la même manière, la vitesse maximale est $U = U_0 \hat{U}_{max}$.

$$R \sim \left(\frac{Q}{c^*}\right)^{3/4} \left(\frac{\eta\rho}{\Delta\gamma^2 D^3}\right)^{1/8} \quad (3.44)$$

$$U \sim \left(\frac{c^* \Delta\gamma^3}{Q}\right)^{1/4} \left(\frac{D}{(\eta\rho)^3}\right)^{1/8} \quad (3.45)$$

On trouve également pour la configuration linéaire :

$$L \sim \left(\frac{Q}{Hc^*}\right)^3 \left(\frac{\eta\rho}{\Delta\gamma^2 D^3}\right)^{1/2} \quad (3.46)$$

$$U \sim \frac{Hc^* \Delta\gamma}{Q} \left(\frac{D}{\eta\rho}\right)^{1/2} \quad (3.47)$$

On retrouve donc les mêmes exposants que pour l'approche en pure lois d'échelles. La différence majeure entre ces 2 raisonnements vient de l'introduction du débit dans les équations. Pour l'approche en lois d'échelles, c'est une variable indispensable pour fermer le problème puisqu'on ne considère à aucun moment la concentration surfacique en tensioactifs. Pour la dérivation des équations, le débit intervient uniquement en remplacement de la concentration surfacique car c'est le paramètre expérimental auquel nous avons accès. Quoi qu'il en soit, nous allons tenter de vérifier expérimentalement ces ordres de grandeur dans la suite de ce manuscrit en faisant varier individuellement chaque paramètre et en mesurant distance d'étalement et vitesse maximale.

3.5.3 Détermination de c^*

Tous les paramètres impliqués dans les lois d'échelles 3.44, 3.45, 3.46 et 3.47 sont des paramètres de contrôle ou des propriétés physiques bien déterminées, sauf c^* , qui est la concentration de la sous-phase au point d'injection. Nous montrerons expérimentalement dans le chapitre 6 que cette concentration est proportionnelle à la CMC du tensioactif utilisé. Cependant, le détail des écoulements et du transport des surfactants près du point d'injection, permettant la justification théorique de l'observation expérimentale, n'est pas complètement élucidé.

Un scénario possible est la présence d'une zone de mélange tridimensionnelle près du point d'injection, menant à la création d'une région de taille caractéristique r_s à une concentration intermédiaire entre la concentration d'injection (plus grande que la CMC) et la CMC. Cette région est appelée région source. À l'interface, la concentration est constante et égale à la CMC et donc la contrainte Marangoni s'annule pour $r < r_s$. Pour $r > r_s$, la concentration en sous-phase est inférieure à la CMC, permettant ainsi les gradients de concentration et donc les écoulements Marangoni. Notre modèle décrit uniquement la région $r > r_s$. Il est difficile d'estimer théoriquement r_s , mais expérimentalement, nous montrerons que le profil de vitesse exhibe une très forte augmentation à une distance r_s bien inférieure à R_0 , mais bien supérieure à la taille de l'injecteur, ce qui est en accord avec l'hypothèse d'un point source avec une sous-phase à une concentration égale à la CMC. Cependant, nous montrerons également que pour des composés solubles mais ne possédant pas de CMC, c^* peut faire référence à une autre caractéristique physico-chimique de la solution déposée.

Si nous supposons que cette zone est purement diffusive et hémisphérique, alors le flux de diffusion vaut en ordre de grandeur :

$$Q_d \sim r_s D (c(r_s) - c(0))$$

Ce flux doit compenser le débit d'injection Q . Avec $c(0)$ la concentration de la solution déposée, soit quelques CMC, et $c(r_s) = \text{CMC}$, et en prenant $\text{CMC} \sim 10 \text{ mol.m}^{-3}$, $D \sim 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, et $Q \sim 10^{-6} \text{ mol/s}$, on trouve :

$$r_s \sim \frac{Q}{D \cdot 10 \text{ CMC}} \sim 100 \text{ m}$$

Cet ordre de grandeur est nettement supérieur aux distances d'étalement observées expérimentalement, cette zone de mélange n'est donc pas du tout gouvernée par la diffusion et son mécanisme est bien plus compliqué, et reste incompris.

3.6 Déformation de l'interface

À l'état stationnaire, le flux radial dû à l'effet Marangoni vide le volume situé sous la tache. Ceci crée une différence de hauteur d'eau dh entre l'intérieur de la tache et l'extérieur. De cette différence de hauteur naît un gradient de pression hydrostatique qui va permettre de ramener le fluide de l'extérieur vers l'intérieur.

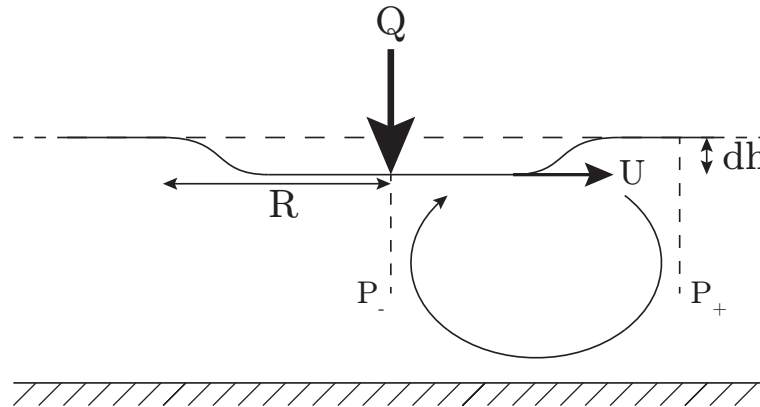


FIGURE 3.6 – Déformation de l'interface.

Nous n'avons pas de prédiction théorique sur la taille de ce changement de hauteur mais nous verrons plus loin que cette déformation est négligeable et ne remet donc absolument pas en cause tout le raisonnement que nous venons de mener dans ce chapitre.

CHAPITRE 4

Interface entre 2 liquides

Nous passons dans ce chapitre au cas de l'interface eau/huile. L'expérience consiste toujours en un dépôt local de tensioactif à l'interface mais, orientés par les observations expérimentales, nous allons nous intéresser ici aux déformations verticales induites par les écoulements.

Sommaire

4.1	Notations et ordres de grandeur	43
4.1.1	Système étudié	43
4.1.2	Ordres de grandeur	44
4.2	Résolution dans l'huile	45
4.2.1	Hypothèses préliminaires	45
4.2.2	Champ de vitesse dans l'huile	45
4.3	Résolution dans l'eau	46
4.3.1	Ordres de grandeur	46
4.3.2	Amplitude de la déformation	48
4.3.3	Diffusion des tensioactifs	49

4.1 Notations et ordres de grandeur

4.1.1 Système étudié

Le système étudié est une interface eau/huile en géométrie cylindrique. On note ρ_o et η_o (respectivement ρ_w et η_w) la masse volumique et la viscosité dynamique de l'huile (respectivement de l'eau). Le coefficient d'étalement de l'huile sur l'eau est positif, le film d'huile est donc stable et présente une épaisseur d , uniforme sur toute la taille du réservoir.

Un réservoir de tensioactifs est situé en $r = 0$ à l'interface eau/huile et crée un écoulement à l'interface par effet Marangoni. On note γ_0 la tension de surface eau/huile en $r = 0$ et γ_∞ la tension de surface eau/huile à l'infini.

Sous l'action du gradient de tension de surface induit par les tensioactifs et de la gravité, les interfaces huile/air et eau/huile vont se déformer. On note $h_1(r)$ la déformation de l'interface huile/air et $h_2(r)$ celle de l'interface eau/huile. Le cas de l'interface huile/air est identique au cas de l'interface eau/air dans le système précédent, l'interface va donc se déformer vers le bas pour compenser le flux Marangoni et générer le flux de retour de l'huile, et donc $h_1(r)$ est négatif.

Le cas de l'interface huile/eau est différent. Nous allons montrer que la pression dans la phase eau reste hydrostatique, c'est à dire sans gradients de pression horizontaux. Pour ce faire, on compense la perte de pression due à la déformation vers le bas de l'interface huile/air par une déformation de l'interface eau/huile dans l'autre sens, $h_2(r)$ est donc positif. Le système étudié est résumé sur la [figure 4.1](#).

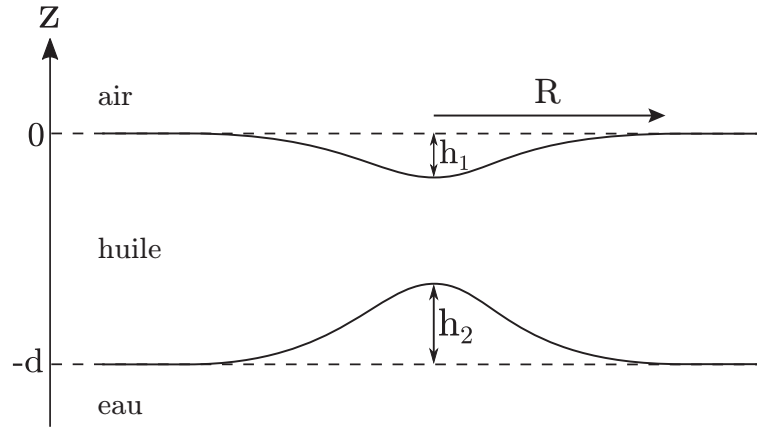


FIGURE 4.1 – Schéma de la déformation de l'interface par effet Marangoni.

4.1.2 Ordres de grandeur

Les caractéristiques des fluides et du système étudiés sont récapitulés dans le tableau suivant. H représente la hauteur de la couche d'eau.

Fluides	eau	ρ_w	10^3 kg.m^{-3}
		η_w	10^{-3} Pa.s
		U_w	$5.10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$
	huile	ρ_o	900 kg.m^{-3}
		η_o	5.10^{-2} Pa.s
		U_o	10^{-2} m.s^{-1}
Géométrie	d		10^{-2} m
	h_2		5.10^{-3} m
	R		5.10^{-2} m
	H		10^{-1} m
Interface	$\Delta\gamma = \gamma_\infty - \gamma_0$		$2.10^{-2} \text{ N.m}^{-1}$

TABLE 4.1 – Caractéristiques du système étudié

À l'aide de ces grandeurs, on peut calculer un ordre de grandeur des nombres de Reynolds dans les différents fluides. On trouve :

$$Re_o = \frac{\rho_o d U_o}{\eta_o} \sim 1$$

$$Re_w = \frac{\rho_w R U_w}{\eta_w} \sim 250$$

La valeur du nombre de Reynolds dans l'huile va nous permettre d'appliquer l'approximation de lubrification dans l'huile. On peut également comparer l'ordre de grandeur des contraintes visqueuses :

$$\frac{\sigma_o}{\sigma_w} \sim \frac{\eta_o \frac{U_{\text{interface}}}{d}}{\eta_w \frac{U_{\text{interface}}}{R}} \sim \frac{R \eta_o}{d \eta_w} \gg 1$$

On pourra donc négliger par la suite la contrainte visqueuse de l'eau devant celle de l'huile à l'interface, et ainsi découpler l'écoulement dans l'huile et dans l'eau.

4.2 Résolution dans l'huile

4.2.1 Hypothèses préliminaires

On suppose connu $h_2(r)$ qui sera déterminé par résolution de l'écoulement dans l'eau. On cherche $h_1(r)$ et le champ de vitesse $v_1(r)$, suffisamment loin du sommet pour que la vitesse soit essentiellement radiale. Cela permet d'utiliser les hypothèses de lubrification dans la couche d'huile. La référence de pression est prise dans l'air.

Le champ de pression dans l'huile est hydrostatique, on a donc :

$$p_1(r, z) = \rho_o g (h_1(r) - z) \quad (4.1)$$

L'hypothèse de lubrification nous permet d'utiliser l'équation de Stokes dans la couche d'huile, soit :

$$\eta_o \frac{\partial^2 v_1}{\partial z^2} = \frac{\partial p_1}{\partial r} = \rho_o g \frac{\partial h_1}{\partial r} \quad (4.2)$$

Enfin, on pourra exprimer la continuité de la contrainte tangentielle en $z = h_1$ et en $z = -d + h_2$ en négligeant la contrainte visqueuse de l'eau devant celle de l'huile :

$$\left. \frac{\partial \gamma}{\partial r} + \eta_o \frac{\partial v_1}{\partial z} \right|_{z=-d+h_2} = 0 \quad \text{en } z = -d + h_2 \quad (4.3)$$

$$\left. \eta_o \frac{\partial v_1}{\partial z} \right|_{z=h_1} = 0 \quad \text{en } z = h_1 \quad (4.4)$$

4.2.2 Champ de vitesse dans l'huile

Par intégration de l'équation 4.2 entre $z = -d + h_2$ et z , on trouve :

$$\eta_o \left. \frac{\partial v_1}{\partial z} \right|_z = \rho_o g \frac{\partial h_1}{\partial r} (z - h_2 + d) + \eta_o \left. \frac{\partial v_1}{\partial z} \right|_{z=-d+h_2} \quad (4.5)$$

On utilise l'équation 4.3 dans l'équation précédente pour remplacer le terme de contrainte visqueuse du membre de droite :

$$\Rightarrow \quad \left. \eta_o \frac{\partial v_1}{\partial z} \right|_z = \rho_o g \frac{\partial h_1}{\partial r} (z - h_2 + d) - \frac{\partial \gamma}{\partial r} \quad (4.6)$$

On exprime la condition de contrainte nulle à l'interface huile/air 4.4 pour déterminer $\frac{\partial h_1}{\partial r}$:

$$0 = \rho_o g \frac{\partial h_1}{\partial r} (h_1 - h_2 + d) - \frac{\partial \gamma}{\partial r} \quad (4.7)$$

On peut estimer l'ordre de grandeur de h_1 en utilisant l'équation 4.7 :

$$\begin{aligned} \Delta \gamma &\sim \rho_o g h_1 (h_1 - h_2 + d) \\ \Rightarrow \quad h_1 &\sim \frac{1}{2} \left(d - h_2 - \sqrt{(d - h_2)^2 + \frac{4 \Delta \gamma}{\rho_o g}} \right) \sim -4.10^{-4} \text{ m} \end{aligned}$$

On peut exprimer la contrainte visqueuse dans l'huile uniquement en fonction du gradient de tension de surface :

$$\left. \eta_o \frac{\partial v_1}{\partial z} \right|_z = \frac{\partial \gamma}{\partial r} \left(\frac{z - h_2 + d}{h_1 - h_2 + d} - 1 \right) \quad (4.8)$$

On intègre l'équation précédente :

$$\eta_o v_1(r, z) = \frac{\partial \gamma}{\partial r} \frac{\frac{z^2}{2} - h_1 z}{h_1 + d - h_2} + K \quad (4.9)$$

On trouve la constante par la condition de flux nul en régime stationnaire :

$$0 = \frac{\partial \gamma}{\partial r} \int_{-d+h_2}^{h_1} \frac{\frac{z^2}{2} - h_1 z}{h_1 + d - h_2} dz + K (h_1 + d - h_2) \quad (4.10)$$

$$= \frac{\partial \gamma}{\partial r} \frac{-2h_1^3 - (h_2 - d)^3 + 3h_1(h_2 - d)^2}{6(h_1 + d - h_2)} + K (h_1 + d - h_2) \quad (4.11)$$

$$= \frac{\partial \gamma}{\partial r} \frac{(h_1 + d - h_2)^3 - 3h_1^2(h_1 + d - h_2)}{6(h_1 + d - h_2)} + K (h_1 + d - h_2) \quad (4.12)$$

$$= \frac{1}{6} \frac{\partial \gamma}{\partial r} \left((h_1 + d - h_2)^2 - 3h_1^2 \right) + K (h_1 + d - h_2) \quad (4.13)$$

$$\Rightarrow K = -\frac{1}{6} \frac{\partial \gamma}{\partial r} \left((h_1 + d - h_2) - \frac{3h_1^2}{h_1 + d - h_2} \right) \quad (4.14)$$

On réinjecte l'expression 4.14 dans l'expression de $v_1(r, z)$ 4.9 :

$$v_1(r, z) = \frac{1}{\eta_o} \frac{\partial \gamma}{\partial r} \left(\frac{\frac{z^2}{2} - h_1 z}{h_1 + d - h_2} - \frac{1}{6} \left(h_1 + d - h_2 - \frac{3h_1^2}{h_1 + d - h_2} \right) \right) \quad (4.15)$$

$$= \frac{1}{2\eta_o} \frac{\partial \gamma}{\partial r} (h_1 + d - h_2) \left(\frac{(z - h_1)^2}{(h_1 + d - h_2)^2} - \frac{1}{3} \right) \quad (4.16)$$

On en déduit la vitesse à l'interface eau/huile :

$$v_i(r) = v_1(r, z = -d + h_2) = \frac{1}{3\eta_o} \frac{\partial \gamma}{\partial r} (h_1 + d - h_2) \quad (4.17)$$

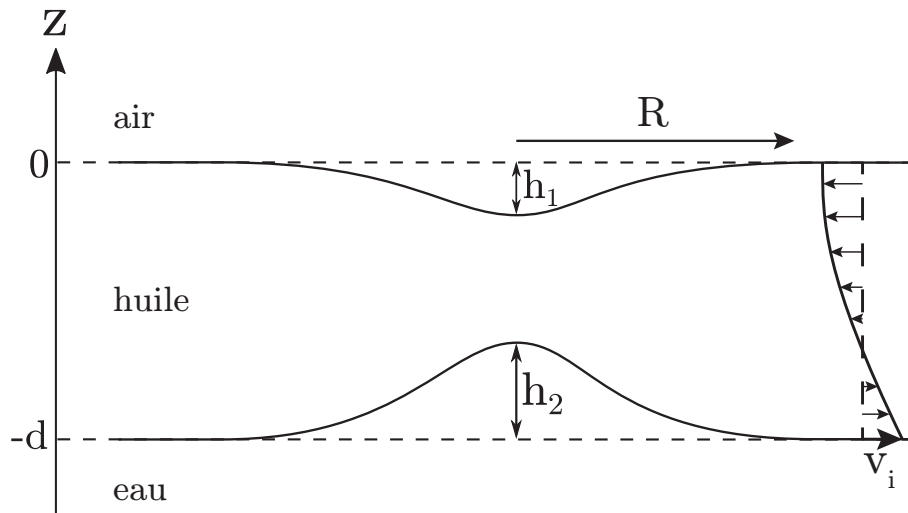


FIGURE 4.2 – Schéma de l'écoulement dans la couche d'huile.

4.3 Résolution dans l'eau

4.3.1 Ordres de grandeur

On utilise l'équation 4.17 pour calculer l'ordre de grandeur de v_i :

$$v_i \sim \frac{\Delta \gamma d}{3\eta_o R} \sim 2.10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$$

Dans l'eau, l'écoulement s'établit sur une couche limite visqueuse dont on peut estimer l'ordre de grandeur :

$$l_v \sim \sqrt{\frac{\eta_w R}{\rho_w v_i}} \sim 2.10^{-3} \text{ m}$$

On en déduit le flux radial par unité d'angle associé :

$$Q_r \sim R l_v v_i \sim 2.10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

La vitesse U_w de retour assure la conservation du débit :

$$U_w \sim \frac{Q_r}{RH} \sim 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

U_w est générée par un gradient de pression horizontal $\Delta p = p_A - p_B$ où les points A et B sont définis sur la figure 4.3.

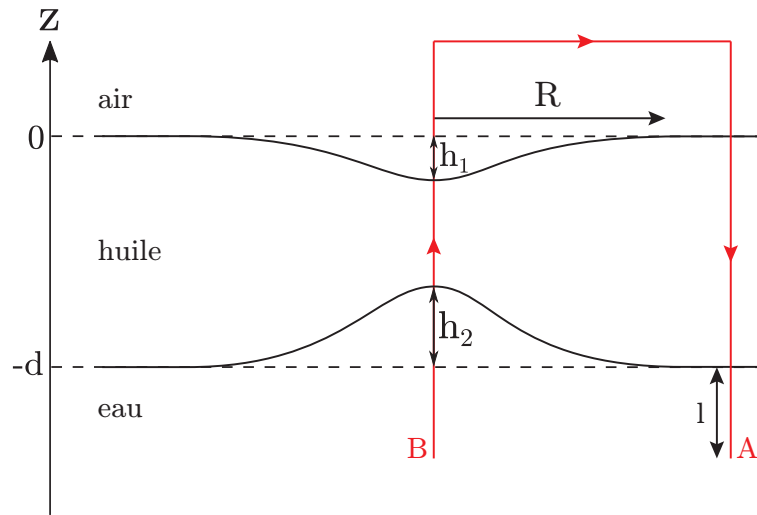


FIGURE 4.3 – Gradient de pression horizontal.

Si on considère l'eau comme un fluide parfait alors ce gradient de pression est d'origine dynamique et vaut :

$$\Delta p_{\text{dyn}} \sim \rho_w U_w^2 \sim 10^{-5} \text{ Pa}$$

Si l'on considère que l'écoulement dans l'eau est visqueux et s'établit sur toute la hauteur de la couche d'eau, alors ce gradient de pression est d'origine visqueuse et vaut :

$$\Delta p_{\text{visq}} \sim \eta R \frac{v_i}{H^2} \sim 10^{-5} \text{ Pa}$$

Enfin, la traversée des interfaces eau/huile et huile/air entraîne un saut de pression capillaire. On trouve :

$$\Delta p_{\text{cap}}^1 \sim -\frac{\gamma_{\text{huile/air}} h_1}{R^2} \sim 2,5.10^{-4} \text{ Pa}$$

$$\Delta p_{\text{cap}}^2 \sim \frac{\gamma_{\text{huile/eau+SDS}} h_2}{R^2} \sim 1.10^{-4} \text{ Pa}$$

4.3.2 Amplitude de la déformation

Calculons le gradient de pression horizontal Δp en suivant le chemin défini en rouge sur la [figure 4.3](#) :

$$-\rho_w g(l + h_2) + \frac{1}{2}\rho_w U_w^2 - \rho_o g(d + h_1 - h_2) - \Delta p_{\text{cap}}^2 + \Delta p_{\text{cap}}^1 + \rho_o g d + \rho_w g l - \frac{1}{2}\rho_w U_w^2 = \Delta p \quad (4.18)$$

$$\Rightarrow -\rho_o g h_1 - \Delta \rho g h_2 = \Delta p + \Delta p_{\text{cap}}^2 - \Delta p_{\text{cap}}^1 \quad (4.19)$$

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que Δp , qu'il soit d'origine visqueuse ou dynamique, est de l'ordre de 10^{-5} Pa, et que les deux sauts de pression capillaire sont de l'ordre de 10^{-4} Pa. Le premier terme de l'équation 4.19 est de l'ordre de 4 Pa, c'est à dire bien plus grand que tous les termes à droite de l'égalité. Les deux termes à gauche de l'égalité doivent donc être du même ordre de grandeur, on trouve alors :

$$\rho_o h_1 = -\Delta \rho h_2 \quad (4.20)$$

En utilisant les équations 4.7 et 4.20, et en introduisant de la même manière que [11] la notation $\frac{1}{\hat{\rho}} = \frac{1}{\Delta \rho} + \frac{1}{\rho_o}$, on trouve également :

$$-\Delta \rho g \frac{\partial h_2}{\partial r} = \frac{\partial \gamma}{\partial r} \frac{1}{d - \frac{\Delta \rho}{\hat{\rho}} h_2} \quad (4.21)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \gamma}{\partial r} = \frac{1}{2} \hat{\rho} g \frac{\partial \left(d - \frac{\Delta \rho}{\hat{\rho}} h_2 \right)^2}{\partial r} \quad (4.22)$$

L'équation 4.21 nous permet de calculer le profil de vitesse dans la couche d'huile en fonction de la déformation de l'interface :

$$v_1(r, z) = -\frac{\Delta \rho g}{2\eta_o} \frac{\partial h_2}{\partial r} \left(\left(z + \frac{\Delta \rho}{\rho_o} h_2 \right)^2 - \frac{1}{3} \left(d - \frac{\Delta \rho}{\hat{\rho}} h_2 \right)^2 \right) \quad (4.23)$$

On intègre entre r et $r = \infty$ l'équation 4.22 pour trouver la forme de $h_2(r)$, et comme on doit avoir $h_2 < d$, on trouve la solution suivante :

$$d^2 - \left(d - \frac{\Delta \rho}{\hat{\rho}} h_2 \right)^2 = \frac{2(\gamma_\infty - \gamma(r))}{\hat{\rho} g} \quad (4.24)$$

$$\Rightarrow h_2(r) = \frac{\hat{\rho}}{\Delta \rho} \left(d - \sqrt{d^2 - \frac{2(\gamma_\infty - \gamma(r))}{\hat{\rho} g}} \right) \quad (4.25)$$

La valeur maximale de h_2 se situe en $r = 0$, et donc :

$$h_{\text{max}} = \frac{\hat{\rho}}{\Delta \rho} \left(d - \sqrt{d^2 - \frac{2\Delta \gamma}{\hat{\rho} g}} \right) \quad (4.26)$$

L'interface eau/huile peut venir au contact de l'interface huile/air et donc faire démouiller la couche d'huile si $h_{\text{max}} = d + h_1$ soit $\frac{\Delta \rho}{\hat{\rho}} h_{\text{max}} = d$, ce qui nous donne la valeur critique de d pour pouvoir percer la couche d'huile :

$$d_c = \sqrt{\frac{2\Delta \gamma}{\hat{\rho} g}} \quad (4.27)$$

4.3.3 Diffusion des tensioactifs

La détermination du rayon de la cloche fait appel à des arguments similaires à ceux utilisés dans le chapitre précédent. Nous allons considérer que les tensioactifs diffusent vers l'eau et que tous les gradients de concentration sont concentrés dans une couche verticale d'épaisseur l_c , bien plus petite que la couche limite visqueuse dans l'eau. L'équation de convection-diffusion nous donne :

$$\frac{D}{l_c^2} \sim \frac{v_i}{R} \Rightarrow l_c \sim \sqrt{\frac{DR}{v_i}} \quad (4.28)$$

Nous introduisons le débit de tensioactifs Q , la conservation de la masse nous donne alors, en réutilisant l'expression de v_i de l'équation 4.17 :

$$Q \sim R^2 D \frac{C}{l_c} = C \sqrt{D v_i R^3} \quad (4.29)$$

$$\Rightarrow R \sim \frac{Q}{C} \sqrt{\frac{\eta_o}{D \Delta \gamma d}} \quad (4.30)$$

Nous voyons donc qu'en utilisant les mêmes arguments que ceux du chapitre précédent, nous pouvons tirer des équations une taille horizontale caractéristique pour la cloche.

Partie III

Dépôt de tensioactifs à l'interface
eau/air : résultats expérimentaux

CHAPITRE 5

Dispositif expérimental et observations typiques

"J'ai alors dessiné l'intérieur du serpent boa, afin que les grandes personnes puissent comprendre. Elles ont toujours besoin d'explications."

— Antoine de Saint-Exupéry, *Le Petit Prince*

Nous avons présenté au chapitre 2 l'expérience du poivre avec du SDS. Dans ce chapitre, nous proposons tout d'abord une version contrôlée de cette expérience afin de pouvoir étudier l'influence des différents paramètres. Dans un second temps, nous discutons de l'évolution temporelle de quelques grandeurs du système.

Sommaire

5.1	Dispositif expérimental	53
5.1.1	Préparation de l'échantillon	53
5.1.2	Préparation du réservoir et principe de l'expérience	54
5.2	Observation du phénomène	55
5.3	Dispositifs de mesure	56
5.3.1	Mesure de rayon	56
5.3.2	Mesure de vitesse en surface	57
5.3.3	Mesures complémentaires	58
5.4	Interprétation des images	58
5.5	Évolution temporelle	59
5.5.1	Évolution temporelle du rayon	59
5.5.2	Influence de la concentration en tensioactifs	60
5.5.3	Influence des traceurs	62

5.1 Dispositif expérimental

5.1.1 Préparation de l'échantillon

Les tensioactifs utilisés pour cette expérience (Sigma-Aldrich, pureté de 99%) peuvent aussi bien être ioniques que non ioniques, et anioniques que cationiques. Ils couvrent une large gamme de valeurs de CMC et sont récapitulés dans le [tableau 5.1](#). Tout ces produits ont une tension de surface à la CMC d'environ 35 mN.m^{-1} .

Le surfactant est ajouté à de l'eau ultra-pure afin d'atteindre une concentration de 15 CMC. Le mélange surfactant/eau est transparent, nous devons donc ajouter des traceurs afin de pouvoir visualiser l'écoulement de surface. Pour ce faire, nous réalisons une émulsion d'huile végétale dans l'eau à 50/50. Les gouttelettes

Nom	Acronyme	CMC (mmol.L ⁻¹)
Decyl Trimethyl Ammonium Bromide	C ₁₀ TAB	62,5
Dodecyl Trimethyl Ammonium Bromide	C ₁₂ TAB	15,4
Tetradecyl Trimethyl Ammonium Bromide	C ₁₄ TAB	3,6
Sodium Dodecyl Sulfate	SDS	8
Pentaethylene Glycol Monooctyl Ether	C ₈ E ₅	9,2
Pentaethylene Glycol Monodecyl Ether	C ₁₀ E ₅	0,9

TABLE 5.1 – Tensioactifs utilisés pour l'expérience.

d'huile ainsi créées font environ 10 μm de rayon, et leur petite taille et leur nombre important donne au mélange la propriété de diffuser la lumière.

Afin d'étudier le rôle des traceurs, nous avons remplacé les gouttes d'huile par des bulles en déposant de la mousse de savon. Le gaz peut-être de l'air ou du C_2F_6 , et les bulles peuvent faire de 0,1 à 1 mm de rayon. Nous verrons dans la suite que nous observons le même phénomène d'étalement sur une distance finie indépendamment du traceur. Nous montrerons cependant que les bulles ne sont pas de bons traceurs passifs pour rendre compte de l'écoulement de surface. Nous pouvons donner un ordre de grandeur de la quantité de tensioactifs adsorbés sur les gouttes d'huile. Si nous appelons $r \sim 10 \mu\text{m}$ le rayon d'une goutte, $a \sim 25 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$ l'aire par molécule d'une molécule de tensioactif et V le volume d'eau (ou d'huile), alors :

$$N_{\text{adsorbé}} = \frac{4\pi r^2}{a} \frac{V}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3V}{ar}$$

Le nombre de molécules de tensioactif disponibles étant $N_{\text{tensioactif}} = CVN_A$ avec $N_A = 6.10^{23} \text{ mol}^{-1}$ le nombre d'Avogadro, on trouve le pourcentage de molécules adsorbées sur les gouttelettes d'huiles :

$$\frac{N_{\text{adsorbé}}}{N_{\text{tensioactif}}} = \frac{3}{arCN_A} \sim 1\%$$

La quantité de tensioactifs adsorbée sur les gouttelettes d'huile est donc très faible et nous négligerons cette perte dans la valeur du débit d'injection dans la suite.

5.1.2 Préparation du réservoir et principe de l'expérience

Nous avons utilisé plusieurs réservoirs de tailles diverses et variées (de 79 à 8000 cm^2). Le réservoir est dans un premier temps lavé avec du liquide vaisselle et de l'éthanol, puis il est rincé de nombreuses fois à l'eau ultra-pure. Il est ensuite rempli avec au moins 800 mL d'eau ultra-pure, de mélange eau/glycérol ou de solution de SDS. Afin de changer la géométrie de l'expérience et de confiner l'écoulement, nous avons disposé 2 plaques rectangulaires de polystyrène cristal de part et d'autre de l'injecteur comme le montre la figure 5.1. Nous pouvons ainsi passer d'une géométrie axisymétrique à linéaire.

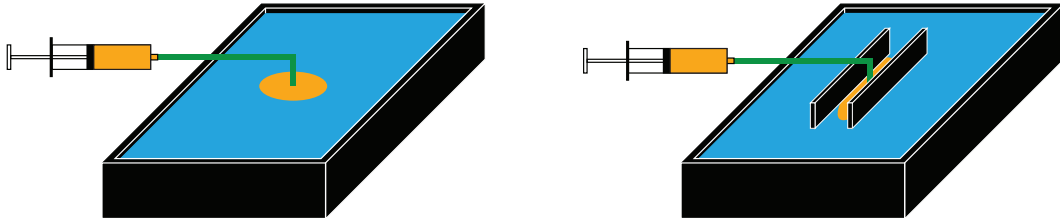


FIGURE 5.1 – Dispositifs expérimentaux utilisés. À gauche : configuration axisymétrique. À droite : configuration confinée.

L'échantillon est déposé à débit constant à la surface de l'eau à l'aide d'un pousse-seringue. Ces débits sont extrêmement faibles, de l'ordre du mL/min , ce qui correspond à des $\mu\text{mol.s}^{-1}$. Les expériences durent généralement quelques minutes. Nous pouvons d'ores et déjà négliger les variations de volume du réservoir étant donné les faibles débits utilisés. Nous discuterons dans la suite des variations de concentration en volume.

5.2 Observation du phénomène

Le dépôt de l'échantillon à la surface du bain donne naissance à une tache que l'on peut voir sur la [figure 5.2](#) et sur la [figure 5.3](#). Les différents niveaux de gris observés correspondent à des niveaux de concentration en gouttelettes d'huile. Ainsi, une zone blanche correspond à une forte concentration en gouttes d'huile, et une zone sombre à une faible concentration. On peut voir que cette tache est divisée en 3 zones distinctes :

- une zone blanche près de la source
- une zone transparente intermédiaire
- une zone blanche à l'extérieur où d'étranges recirculations/tourbillons apparaissent

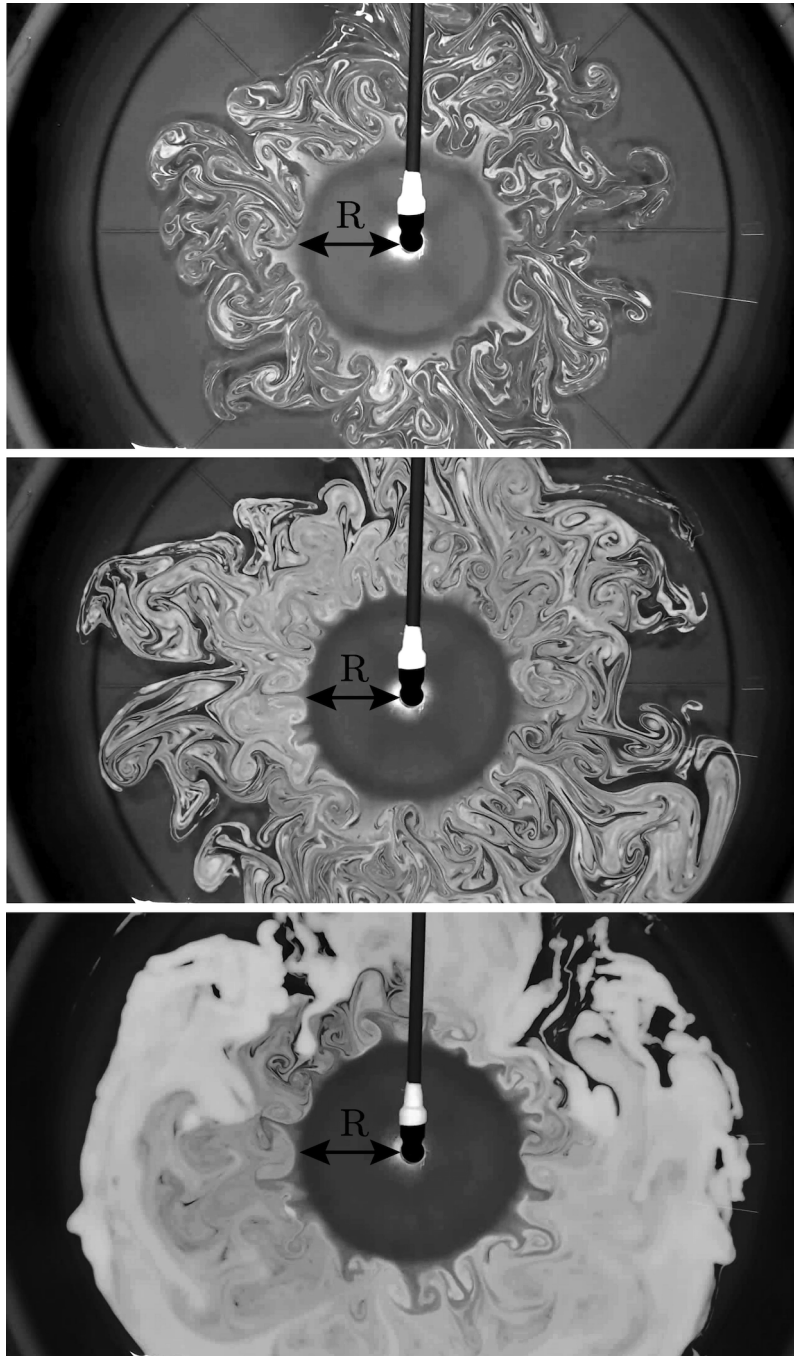


FIGURE 5.2 – Tache d'étalement de 4 cm de rayon, en configuration cylindrique avec de l'émulsion à $t = 30$ s, $t = 2$ min et $t = 10$ min.

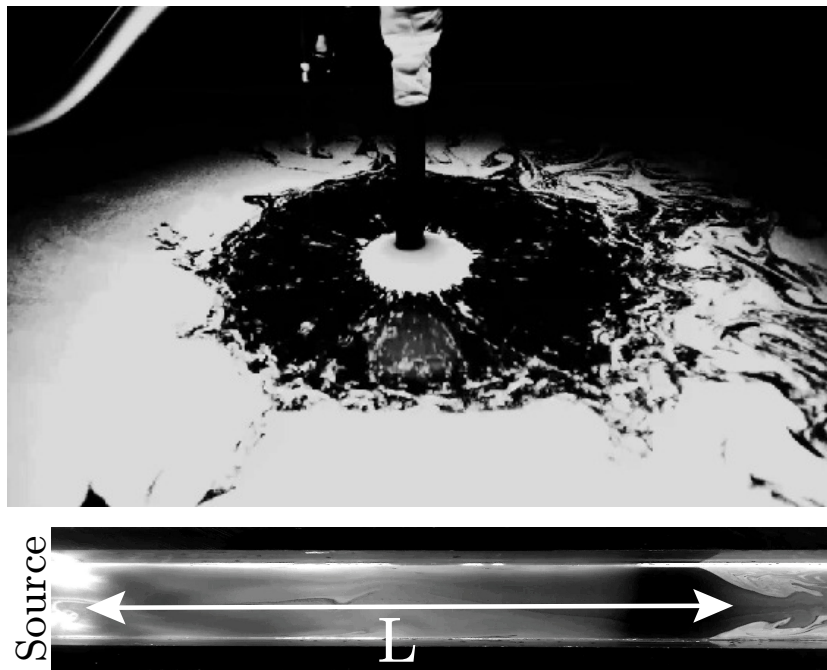


FIGURE 5.3 – En haut : tache d'étalement de 3 cm de rayon, configuration axisymétrique avec de la mousse en tant que traceur. En bas : tache de 60 cm, configuration confinée.

Ces deux figures nous montrent donc un étalement des tensioactifs sur une distance finie, quel que soit le traceur. Toute la question sera maintenant de savoir de quoi dépend cette distance d'étalement et la vitesse caractéristique de l'écoulement associé.

5.3 Dispositifs de mesure

5.3.1 Mesure de rayon

On enregistre l'écoulement en vue du dessus, la zone d'étalement apparaît sombre et son rayon est mesuré à l'aide du logiciel ImageJ. Nous définissons le rayon comme la distance du point d'injection à la fin de la zone noire. Un exemple de mesure est présenté sur la [figure 5.4](#).

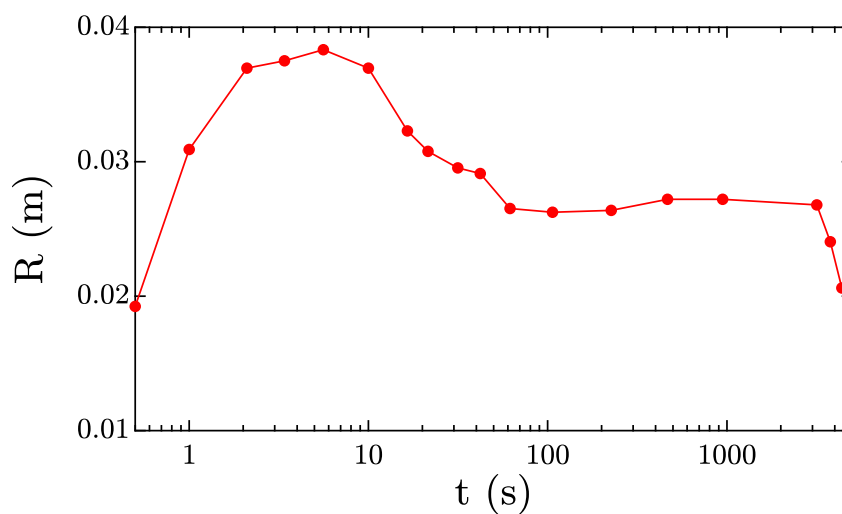


FIGURE 5.4 – Évolution temporelle du rayon pour le SDS. $Q = 1 \mu\text{mol.s}^{-1}$, $S = 650 \text{ cm}^2$, $V = 2 \text{ L}$.

5.3.2 Mesure de vitesse en surface

Un éclairage Phlox est installé sous le réservoir. Une caméra rapide Photron Fastcam montée avec un soufflet de 20 cm et un objectif Nikon de 50 mm en inverse ont permis d'enregistrer à 3000 images/s le déplacement des gouttelettes d'huile à l'intérieur de la couronne. Avec cette configuration, le champ d'observation est de 2 mm. Étant donné que la tache fait entre 1 et 10 cm, une seule vidéo n'est pas suffisante pour connaître le profil de vitesse complet le long d'un rayon. Ainsi, à l'aide d'une platine de translation micrométrique, nous avons déplacé l'injecteur de 2 mm entre chaque vidéo. Le profil de vitesse est ensuite mesuré pour chaque vidéo à l'aide de PivLab et le profil complet est ensuite reconstruit à l'aide de Matlab. De ce profil, nous pouvons extraire la valeur maximale de la vitesse en fonction des conditions expérimentales.

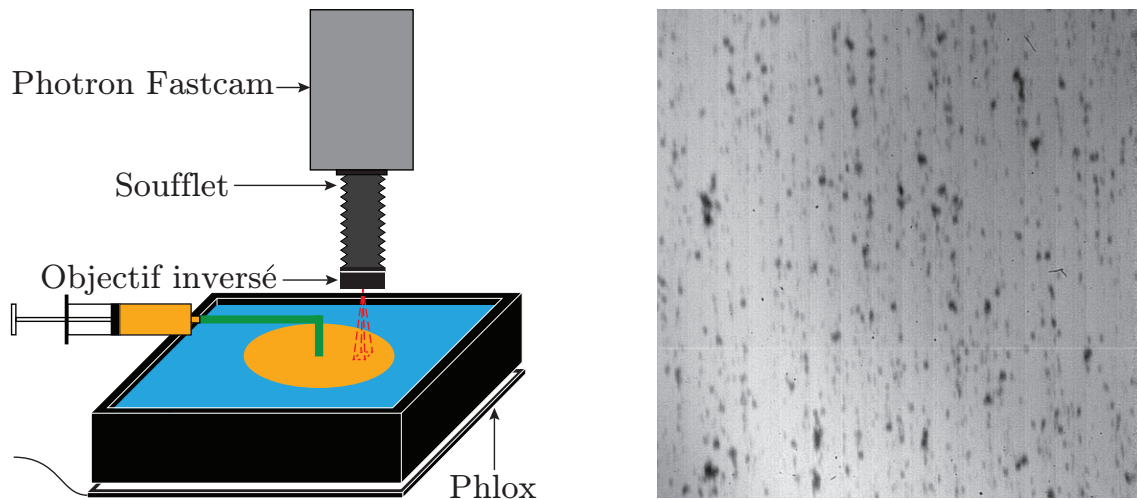


FIGURE 5.5 – À gauche : méthode de visualisation de l'écoulement de surface. À droite : visualisation des traceurs en écoulement.

Un exemple de profil radial de vitesse typique est présenté sur la [figure 5.6](#). Nous voyons que les gouttes d'huile passent en quelques millimètres d'une vitesse de l'ordre du cm.s^{-1} à une vitesse de l'ordre de $0,5 \text{ m.s}^{-1}$. L'accélération et les vitesses mesurées sont donc très importantes. L'incertitude prépondérante est une mesure de "bruit" : sur un champ d'observation, toutes les gouttelettes d'huile ne vont pas à la même vitesse, essentiellement parce que ce que nous ne voyons pas des gouttelettes isolées mais des petits paquets de gouttes agglomérées. Ce bruit sur les vitesses nous amènera à considérer par la suite une incertitude de quelques pourcents sur les mesures de vitesses.

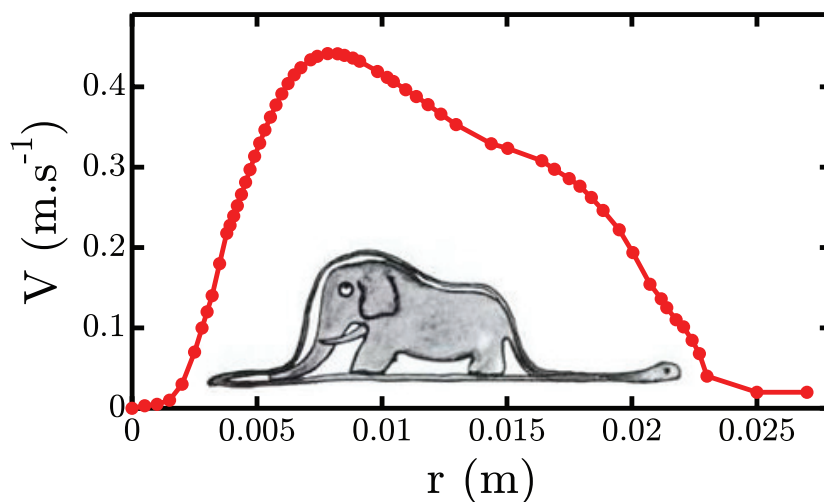


FIGURE 5.6 – Profil radial de vitesse pour le SDS. $Q = 1 \text{ } \mu\text{mol.s}^{-1}$, $S = 650 \text{ cm}^2$, $V = 2 \text{ L}$.

5.3.3 Mesures complémentaires

Vitesse en volume. Le dispositif utilisé pour mesurer les vitesses volumiques est celui de la [figure 5.7](#). Le réservoir est éclairé à l'aide d'une nappe laser verticale. Des billes en verre creuses qui vont réfléchir la lumière et apparaître brillantes à l'image sont ajoutées à l'eau du réservoir (0,1 g/L). La caméra rapide est placée sur le côté, orthogonalement à la nappe laser. On dépose à la surface la solution de tensioactifs et on enregistre à 50 images par seconde le déplacement des billes de verre. On analyse ensuite le film par PIV à l'aide de Matlab et on extrait le champ de vitesse de l'écoulement.

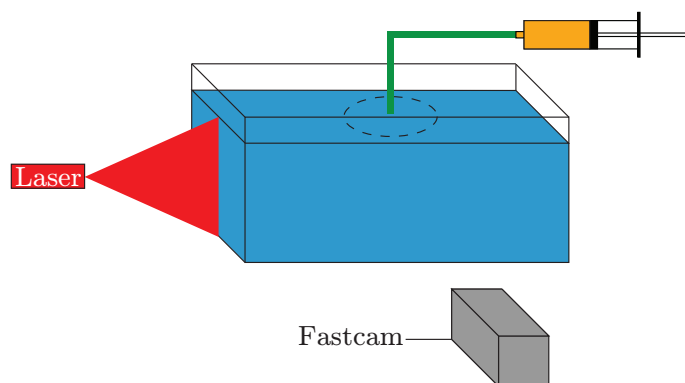


FIGURE 5.7 – Méthode de visualisation de l'écoulement en volume.

Pression de surface. La pression de surface est mesurée à l'aide d'une lame de Wilhelmy en papier filtre pour des étalements sur de l'eau ultra-pure. Le capteur de pression est calibré avant chaque expérience, puis la lame est trempée dans le liquide et la pression mise à zéro une fois l'équilibre de diffusion de l'eau atteint.

5.4 Interprétation des images

Comme nous avons pu le voir au chapitre 3, cette distance d'étalement finie est due au fait que les tensioactifs sont solubles dans l'eau et vont diffuser vers le volume. À la vue des profils de vitesse et des variations de niveau de gris le long de la tache, nous proposons une vision schématique de la concentration de sous-phase en tensioactifs, de la tension de surface et de la vitesse radiale le long du rayon sur la [figure 5.8](#).

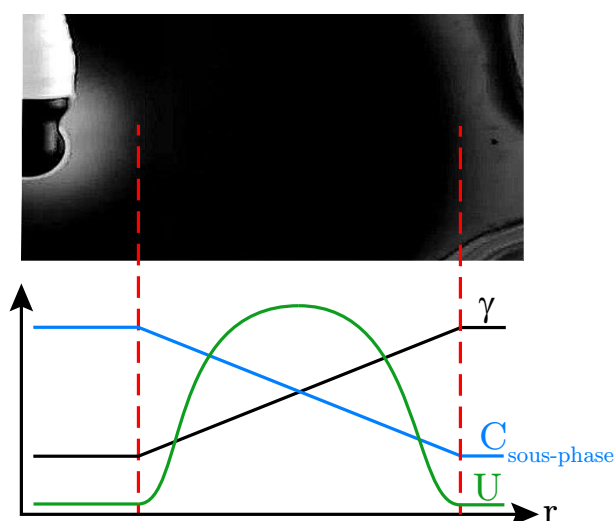


FIGURE 5.8 – Vision schématique de la concentration volumique en tensioactifs et de la tension de surface le long de la tache.

Près de l'injecteur, la concentration est constante et élevée, la tension de surface est donc également constante mais faible. S'il n'existe pas de gradient de tension de surface, alors la vitesse radiale est nulle. Enfin, si la vitesse radiale est nulle, alors la concentration en gouttelettes d'huile est grande et la zone apparaît blanche. Un raisonnement similaire peut être appliqué à la zone située à l'extérieur de la tache, mis à part que cette fois-ci, la concentration en tensioactifs est faible. Enfin, la zone intermédiaire présente un gradient de concentration, donc de tension de surface et donc une vitesse radiale non-nulle. La concentration de traceurs est suffisamment faible de telle sorte que la zone apparaît sombre.

Étant donné les vitesses et rayons mesurés jusqu'à présent, nous pouvons calculer quelques ordres de grandeur de l'expérience :

$$\begin{aligned} \text{Re} &= \frac{\rho UR}{\eta} \sim 100 - 1000 \\ l_v &= \frac{R}{\sqrt{\text{Re}}} \sim 10^{-4} - 10^{-3} \text{m} \\ l_c &= \sqrt{\frac{DR}{U}} \sim 10^{-6} - 10^{-5} \text{m} \end{aligned} \quad \begin{aligned} \text{St}_{\text{bulle}} &= \frac{\rho_{\text{bulle}} d_{\text{bulle}}^2 U}{\eta R} \sim 10 \\ \text{St}_{\text{goutte}} &= \frac{\rho_{\text{goutte}} d_{\text{goutte}}^2 U}{\eta R} \sim 10^{-4} \end{aligned}$$

Les valeurs des nombres de Stokes calculées ici montrent que les gouttelettes d'huile agissent bien comme des traceurs passifs, mais que les bulles ne sont pas du tout passives, malgré leur étalement sur des distances similaires à celles avec des gouttes. Nous utiliserons donc de l'émulsion et non de la mousse dans les expériences suivantes. Ces ordres de grandeur nous montrent également une séparation d'échelle entre l_c , l_v et R ($l_c \ll l_v \ll R$). Nous sommes donc dans les mêmes conditions que celles décrites au chapitre 3. Un premier ordre de grandeur sur les distances d'étalement et sur les vitesses d'écoulement typiques, établis à partir des équations 3.44 et 3.45 avec les paramètres caractéristiques de l'expérience nous donne :

$$R \sim 10 \text{ cm} \quad U \sim 0.1 \text{ m.s}^{-1}$$

Tout ces ordres de grandeurs sont en accord avec la théorie et les premières observations, notre modèle semble donc pouvoir s'appliquer à cette expérience. Nous allons donc pouvoir confronter dans la suite de cette thèse le modèle du chapitre 3 à nos expériences en faisant varier individuellement chaque paramètre et en mesurant distance d'étalement et vitesse maximale.

5.5 Évolution temporelle

5.5.1 Évolution temporelle du rayon

La figure 5.4 présente l'évolution temporelle du rayon en fonction du temps. Tout d'abord, le rayon croît très rapidement jusqu'à une distance bien supérieure à son rayon d'équilibre. Nous attribuons cet overshoot des premières dizaines de secondes à l'inertie de l'écoulement. En effet, nous verrons plus loin que le nombre de Reynolds de l'écoulement est de l'ordre de 100, les effets inertiels sont donc très présents. Après cette phase de forte croissance, le rayon se stabilise jusqu'à atteindre sa valeur d'équilibre. Enfin, le rayon chute brutalement jusqu'à fermeture complète de la tache après un temps "long" que nous allons étudier ci-dessous.

Trois facteurs, liés à l'aire et au volume finis du dispositif, semblent pouvoir expliquer cette chute brutale du rayon en fin d'expérience :

- **la concentration volumique devient trop importante** : le tensioactif ajouté en continu pendant l'expérience se dilue dans le volume d'eau du réservoir, mais si cette concentration devenait trop grande, alors le terme moteur $\Delta\gamma$ deviendrait nul et l'étalement n'aurait plus lieu d'être.
- **les insolubles saturent toute la surface** : les tensioactifs insolubles dans l'eau initialement présents dans le produit déposé (la pureté n'est que de 99 %) peuvent couvrir toute la surface disponible, et dans ce cas le $\Delta\gamma$ peut également devenir nul.

- **les traceurs saturant la surface** : en fin d'expérience, la surface du réservoir est très blanche et la tache semble se refermer par l'intérieur. Nous pouvons donc supposer que les traceurs déposés à la surface n'ont plus de place pour s'étaler, et la chute du rayon est due à l'accumulation des gouttelettes d'huile en surface.

Nous discuterons ces 3 effets un peu plus loin. Les rayons mesurés dans la suite font donc référence au rayon en régime stationnaire qui dure plusieurs milliers de secondes. Les rayons sont centimétriques et donc très faciles à mesurer. L'incertitude de mesure principale sur le rayon vient de la définition de la fin de la tache. En effet, la transition entre la zone noire et la zone blanche extérieure est douce. Notre mesure étant basée sur une valeur de niveau de gris qui dépend du moment de l'expérience, de l'éclairage et du caractère subjectif de l'oeil humain, nous serons amenés à considérer une incertitude de 5 à 10 % sur la mesure du rayon.

5.5.2 Influence de la concentration en tensioactifs

En volume

Nous avons évoqué précédemment que la chute du rayon en fin d'expérience pouvait être due à une surconcentration du tensioactif en volume. Calculons l'ordre de grandeur du temps τ_{CMC} qu'il faudrait pour atteindre la CMC dans le volume. Les paramètres d'expérience typiques sont $V = 1 \text{ L}$, $Q = 1 \mu\text{mol.s}^{-1}$ et $\text{CMC} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. On trouve alors :

$$\tau_{\text{CMC}} = \frac{\text{CMC} \cdot V}{Q} \sim 10000 \text{ s}$$

Le temps nécessaire pour arriver à la CMC dans le volume est donc presque un ordre de grandeur au-dessus du temps à partir duquel le rayon décroît dans l'expérience décrite précédemment. Il semble donc que nous puissions exclure cette possibilité pour expliquer la chute du rayon.

En surface

La seconde possibilité que nous avons évoquée est la saturation de l'interface par des tensioactifs insolubles irrémédiablement présents dans les produits déposés. Afin de tester cette possibilité nous avons mesuré la pression de surface loin de la tache au cours du temps.

La première expérience que nous avons menée consistait à regarder l'influence de la surface disponible sur la pression de surface loin de la tache. Pour ce faire, nous avons déposé notre émulsion sur 2 réservoirs de surfaces différentes. La [figure 5.9](#) montre que la pression augmente au cours du temps, et ceci plus rapidement pour une surface plus faible. Cette expérience corrobore l'hypothèse de Mizev *et al.* selon laquelle un film d'insolubles se dépose à la surface du réservoir en dehors de la tache.

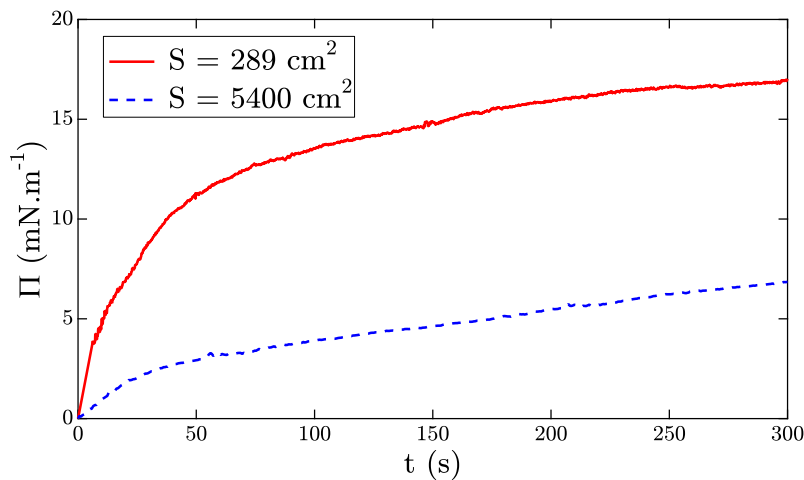


FIGURE 5.9 – Évolution temporelle de la pression de surface en dehors de la tache pour différentes surfaces de réservoir. $Q_{\text{SDS}} = 1 \mu\text{mol.s}^{-1}$, $V = 2 \text{ L}$, $\%_{\text{insolubles}} = 1 \%$.

Étant donné que nous ne pouvons pas enlever complètement les insolubles, la deuxième expérience que nous avons menée consistait à contrôler leur quantité en ajoutant de l'acide myristique au SDS lors de la préparation de l'échantillon. Nous avons ainsi créé 3 échantillons contenant 1 %, 6,4 % et 17,5 % en masse d'insolubles que nous avons déposés à la surface de l'eau. La [figure 5.10](#) montre l'évolution temporelle de la pression de surface pour les différents échantillons. L'expérience est réalisée pour $Q_{\text{SDS}} = 1 \mu\text{mol.s}^{-1}$, $S = 1600 \text{ cm}^2$, $V = 2 \text{ L}$ et $d_{\text{injecteur-lame}} = 25 \text{ cm}$. Nous voyons que la pression de surface augmente très rapidement au début puis sature. Cette augmentation et cette valeur de saturation sont d'autant plus grandes que la concentration en insolubles est importante. Cependant, même si la pression de surface devient importante, le terme moteur de l'étalement $\Delta\gamma$ reste de l'ordre de la quinzaine de mN.m^{-1} , ce qui est largement suffisant pour créer l'écoulement Marangoni.

L'encart de la [figure 5.10](#) montre que malgré la différence de concentration en insolubles, le rayon de la tache à l'équilibre ne varie pas. La seule différence notable que nous avons remarquée entre ces expériences est la dynamique de l'overshoot de début d'étalement. Moins il y a d'insolubles, plus cet overshoot est long et important. Malgré cela, il ne dure jamais plus de quelques dizaines de secondes, temps très court comparé à la durée de vie de la tache. L'acide myristique ne joue donc aucun rôle dans le processus d'étalement aux temps longs, la tache est gouvernée par le SDS. Enfin, nous n'avons noté aucune différence de temps de vie de la tache pour toutes ces expériences, il semblerait donc que l'hypothèse de Mizev soit fautive ou ne s'applique pas à notre expérience et que la tache ne se referme pas à cause d'une accumulation d'insolubles en surface.

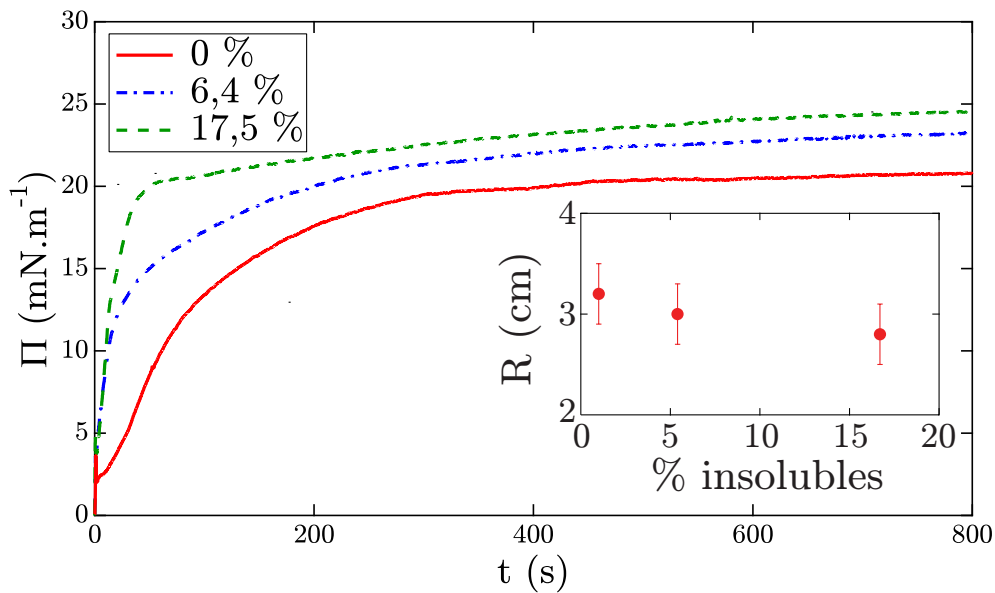


FIGURE 5.10 – Évolution temporelle de la pression de surface en dehors de la tache pour différentes concentrations d'insolubles. $Q_{\text{SDS}} = 1 \mu\text{mol.s}^{-1}$, $S = 1600 \text{ cm}^2$, $V = 2 \text{ L}$, $d_{\text{injecteur-lame}} = 25 \text{ cm}$.

Afin de définitivement exclure cette hypothèse, nous avons tracé sur la [figure 5.11](#) la pression de surface en fonction de l'aire par molécule d'insoluble. Nous reproduisons ainsi le diagramme de phase de l'acide myristique décrit dans le chapitre 1. Nous voyons que nous atteignons des pressions bien supérieures à la pression de collapse de l'acide myristique, et ce bien avant la fin de vie de la tache. Il n'y a donc aucune corrélation entre le film d'insolubles et la fermeture de la tache, l'explication de Mizev et al. ne s'applique pas à notre cas et la tache ne se referme pas à cause d'une accumulations d'impuretés à l'extérieur de la tache.

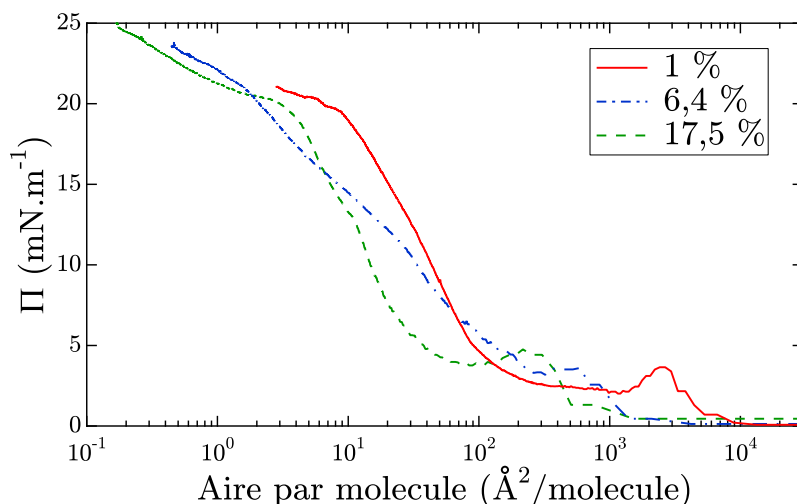


FIGURE 5.11 – Évolution de la pression de surface en fonction de l'aire par molécule d'insoluble.

5.5.3 Influence des traceurs

La dernière possibilité que nous avons évoquée est la saturation de l'interface par les traceurs. À force de déposer des traceurs à la surface, ceux-ci s'accumulent, et lorsqu'il n'y a plus de place pour les déposer la tache se referme par l'intérieur. Comme nous ne pouvons pas nous passer de traceurs pour observer la tache, nous avons suivi l'évolution temporelle du rayon pour différentes surfaces de réservoir.

Pour commencer, nous avons déposé l'émulsion sur des cuves de 79, 227 et 650 cm^2 . Nous pouvons voir sur la figure 5.12 l'évolution temporelle du rayon pour ces 3 surfaces. Dans chaque expérience, le rayon chute après une phase de stabilisation et la tache meurt, et ce moment arrive d'autant plus vite que la surface est petite. Ce résultat va dans le sens d'une saturation de l'interface par les traceurs puisque nous avons exclu la saturation par des insolubles.

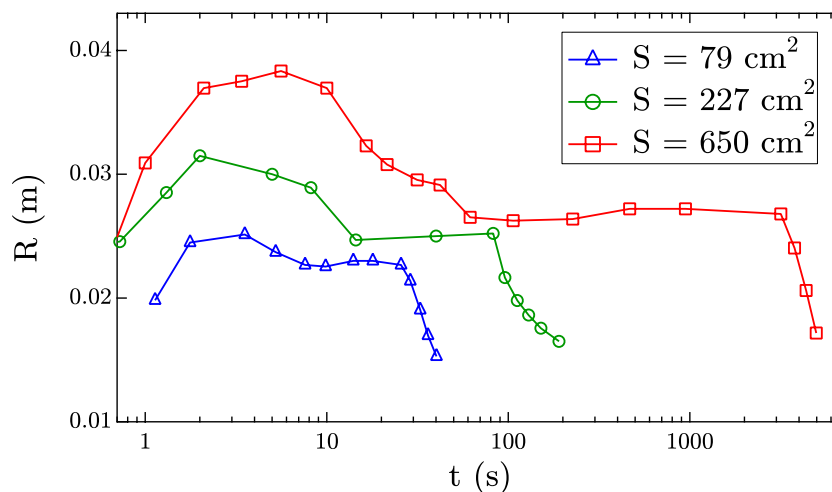


FIGURE 5.12 – Évolution temporelle du rayon pour différentes surfaces de réservoir.

Afin de conclure définitivement sur ces hypothèses, nous avons réalisé une dernière expérience en configuration cylindre débordant (ou OFC, acronyme de OverFlowing Cylinder). En faisant déborder le cylindre, on se place dans le cas d'une surface infinie, on peut donc théoriquement faire vivre la tache indéfiniment. Nous avons tracé sur la figure 5.13 l'évolution temporelle du rayon. Au début, l'étalement se déroule normalement, un rayon d'équilibre apparaît, puis il chute brutalement. À partir de ce moment, le débordement commence (ligne en pointillés), la surface se vide des traceurs accumulés et le rayon réaugmente.

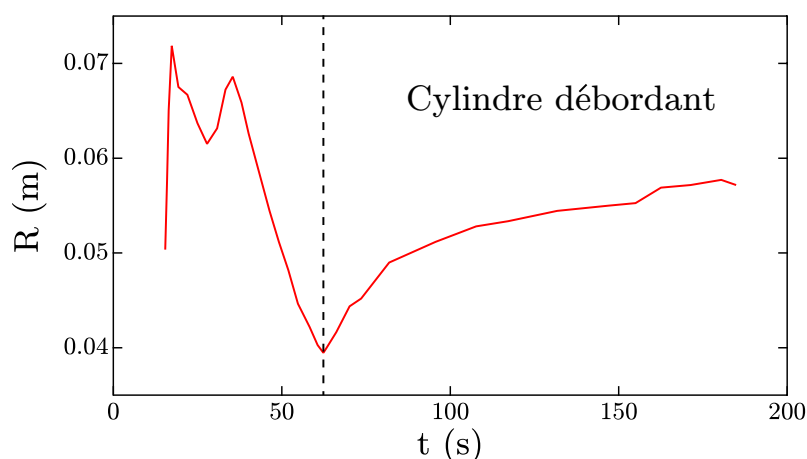


FIGURE 5.13 – Évolution temporelle du rayon dans la configuration cylindre débordant, $Q = 4 \mu\text{mol.s}^{-1}$, $S = 79 \text{ cm}^2$.

La chute brutale du rayon en fin d'expérience est donc bien due à une accumulation de traceurs à la surface. La décorrélation complète entre les échelles de temps d'augmentation de pression ou de concentration volumique et de dynamique temporelle du rayon nous permet d'exclure toutes les hypothèses concernant un effet des tensioactifs. Fort heureusement, la durée du régime stationnaire est extrêmement longue, pour peu que nous utilisions un réservoir suffisamment grand, et nous avons donc largement le temps de faire des mesures pendant les quelques milliers de secondes durant lesquels le rayon ne varie pas.

Dans toute la suite de cette partie, le rayon et la vitesse sont mesurés pendant cette phase d'équilibre. Les réservoirs utilisés permettent l'existence d'une phase d'équilibre qui dure plusieurs milliers de secondes, et les tensioactifs utilisés sont tous purs à 99 % afin de limiter les effets discutés précédemment. L'existence de ce régime stationnaire est étonnant car même si les concentrations augmentent lentement, nous ajoutons en continu du tensioactif et la pression de surface augmente. Nous verrons dans la suite que ceci est dû au fait que la dépendance du rayon avec le $\Delta\gamma$ est très faible et donc tout se passe comme si celui-ci ne changeait pas.

CHAPITRE 6

Étude de la tache

Dans cette partie, nous étudions expérimentalement les dépendances du rayon et de la vitesse maximale en fonction des différents paramètres, et nous comparons ces résultats aux résultats théoriques énoncés dans le chapitre 3.

Sommaire

6.1	Étude quantitative de la tache	65
6.1.1	Configuration axisymétrique	65
6.1.2	Configuration linéaire	71
6.1.3	Mesure de CMC par mesure de distance d'étalement	75
6.1.4	Retour sur de précédents résultats	77
6.2	Mesure de profils	78
6.2.1	Profil de vitesse en volume	78
6.2.2	Profil vertical de l'interface	79
6.2.3	Discussion sur le changement de hauteur	82
6.2.4	Profil radial de tension de surface	83
6.3	Instabilité hydrodynamique	84
6.3.1	Description de l'instabilité	84
6.3.2	Stabilité de la tache et des vortex	85
6.3.3	Mécanismes possibles de formation des vortex	86
6.4	Fermeture du trou	88
6.5	Conclusions et perspectives	89

6.1 Étude quantitative de la tache

6.1.1 Configuration axisymétrique

Débit

La première partie de la figure [figure 6.1](#) présente les variations du rayon en fonction du débit molaire de tensioactifs. Quatre courbes sont présentes sur ce graphique :

- **Carrés bleus foncés** : La concentration en tensioactifs dans l'échantillon est fixée à 15 CMC et le débit molaire est modulé en faisant varier le débit volumique ($1 \mu\text{mol/s} = 1 \text{ mL/min}$). L'expérience est réalisée avec de l'émulsion.
- **Triangles rouges** : La concentration en tensioactifs dans l'échantillon est fixée à 15 CMC et le débit molaire est modulé en faisant varier le débit volumique ($1 \mu\text{mol/s} = 1 \text{ mL/min}$). L'expérience est réalisée avec de la mousse.
- **Ronds cyans** : Le débit volumique est fixé à 1 mL/min et on fait varier le débit molaire en changeant la concentration en tensioactifs dans l'échantillon (de 15 CMC à 40 CMC). L'expérience est réalisée avec de l'émulsion.

— **Droite noire** : Ajustement des données avec une loi de puissance en $3/4$.

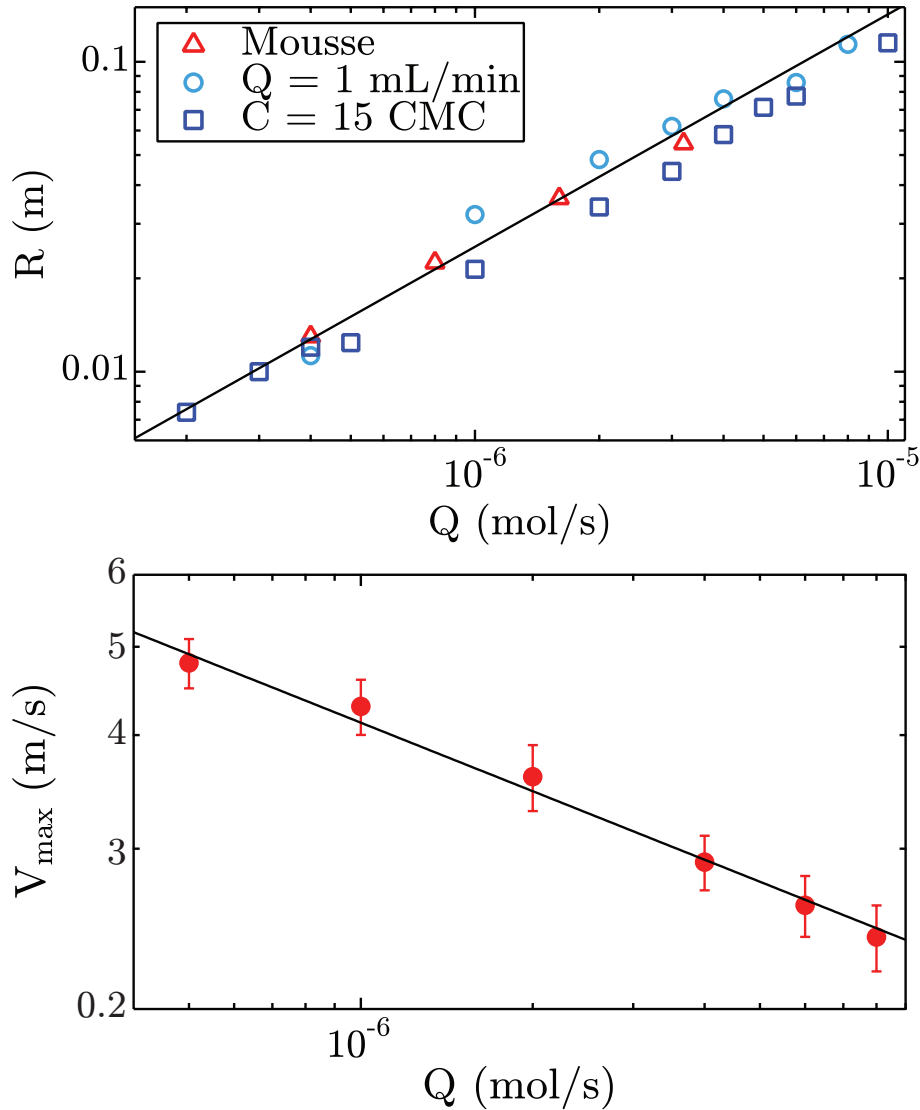


FIGURE 6.1 – Dépendances du rayon et de la vitesse maximale en fonction du débit.

Nous pouvons déduire plusieurs choses de ces 3 courbes. Tout d'abord, la tache et son rayon sont indépendants du traceur utilisé. Les rayons mesurés avec de la mousse et de l'émulsion sont identiques, et ce quel que soit le débit. Ensuite, le débit à considérer est le débit total de tensioactifs, et non le débit de monomères comme nous aurions pu le penser dans un premier temps. En effet, seuls les tensioactifs adsorbés à l'interface peuvent participer à l'établissement du gradient de concentration et donc du gradient de tension de surface, mais une fois la CMC dépassée la quantité de monomères ne varie plus comme nous avons pu le montrer précédemment. Or, nous montrons ici que même en faisant varier la concentration en tensioactifs sur une gamme de concentrations bien supérieures à la CMC, tous les tensioactifs participent au gradient de concentration et à la dynamique de la tache. Enfin, nous voyons que la droite noire ajuste très bien les données, avec la même loi de puissance que celle prédite par le modèle.

De la même manière, nous traçons sur la deuxième partie de la [figure 6.1](#) la vitesse maximale en fonction du débit. Nous voyons que le modèle ajuste très bien les données expérimentales avec une loi en $-1/4$.

Terme Marangoni $\Delta\gamma$

La [figure 6.2](#) présente tout d'abord les variations du rayon en fonction du gradient de tension de surface $\Delta\gamma$. Pour faire varier ce paramètre, nous avons rempli le réservoir avec une solution de SDS dont la concentration varie entre 0 et 0,6 CMC, le $\Delta\gamma$ varie ainsi entre 36 et 9 mN/m. Le débit de tensioactifs est fixé à 1 $\mu\text{mol/s}$. La droite noire présente l'ajustement des données expérimentales par une loi de puissance en $-1/4$. Nous voyons que la droite ajuste bien les données, malgré la difficulté de l'expérience. En effet, nous ne pouvons pas faire varier le gradient de tension de surface sur une très large gamme, le rayon change donc d'à peine 2 cm sur toute la gamme testée. Il est donc difficile de différencier chaque expérience. Nous voyons également que les points semblent s'éloigner de la droite lorsque le volume devient trop concentré en SDS. Nous n'avons pas réussi à expliquer ces disparités, mais une hypothèse possible est tout simplement la difficulté de la mesure liée aux variations de la vitesse maximale en fonction du $\Delta\gamma$. Malgré ces problèmes, il existe une gamme de paramètres où le modèle décrit au chapitre 3 ajuste très bien les données expérimentales.

Nous traçons sur la [figure 6.2](#) la vitesse maximale en fonction de $\Delta\gamma$. Nous voyons que lorsque nous diminuons le gradient de tension de surface, la vitesse maximale de l'écoulement diminue également. Notre critère de détection de fin de tache est un saut dans le niveau de gris et donc un saut de vitesse. Plus la vitesse maximale devient faible, plus le saut de vitesse et donc de niveau de gris devient difficile à détecter. Dans ce cas, définir une fin de tache peut devenir quasiment aléatoire et il semblerait que nous touchons déjà du doigt cette limite pour les points du rayon qui s'éloignent du modèle. Enfin, nous voyons que le modèle ajuste très bien les données expérimentales pour la vitesse avec une loi en $3/4$. Si le rayon commence à poser problème à petit $\Delta\gamma$, la vitesse maximale ne semble pas souffrir de cette faiblesse. Ceci vient principalement du fait que la mesure du profil de vitesse est absolue et ne présente pas de caractère subjectif.

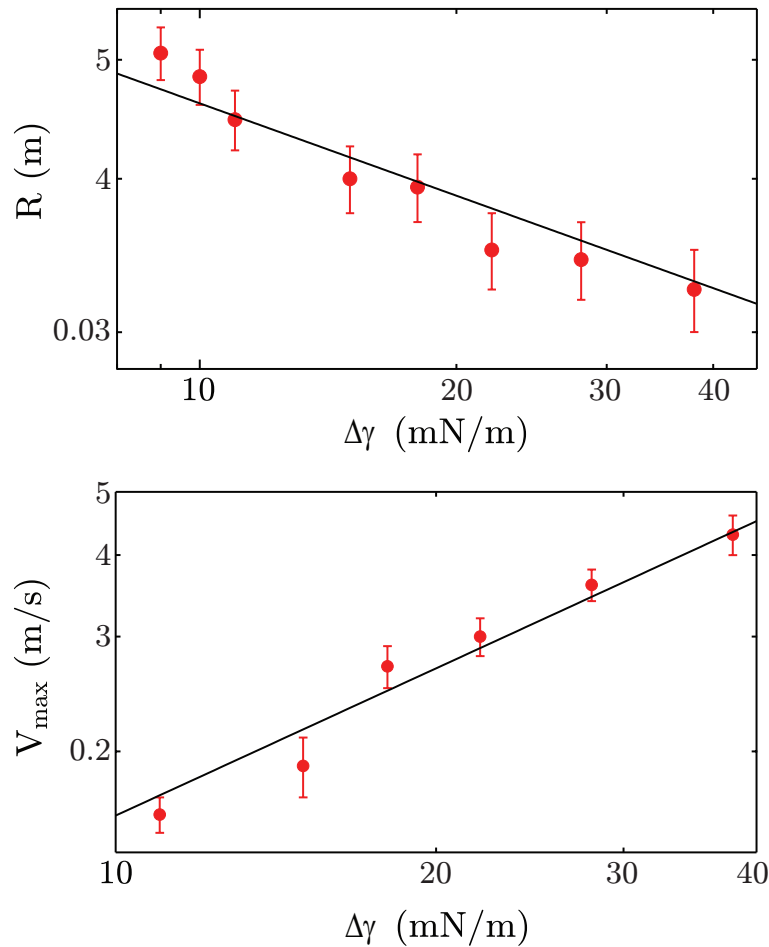


FIGURE 6.2 – Dépendances du rayon et de la vitesse maximale en fonction du $\Delta\gamma$.

CMC

La [figure 6.3](#) présente en premier lieu les variations du rayon en fonction de la CMC. Pour faire varier ce paramètre, nous avons tout simplement changé le tensioactif déposé à la surface de l'eau. Les tensioactifs utilisés sont ceux du [tableau 5.1](#). Tout ces tensioactifs présentent une tension de surface à la CMC similaire, de l'ordre de 35 mN/m, mais des CMC très différentes. Nous avons ainsi pu faire varier ce paramètre sur presque 2 décades. Le débit de tensioactifs est fixé à 1 $\mu\text{mol/s}$. La droite noire présente l'ajustement des données par une loi de puissance en $-3/4$. Nous voyons que la droite ajuste très bien les données expérimentales. Si nous n'avons pas de réelle justification théorique, il semble que la concentration à prendre dans notre modèle est bel et bien la CMC. Ainsi, nous retrouvons dans un phénomène purement dynamique une propriété purement statique des tensioactifs, fait suffisamment rare et étonnant pour être souligné. La contraposée de ce résultat est qu'à priori, en mesurant le rayon de la tache, nous pouvons en déduire la CMC du tensioactif utilisé. Notre expérience ne nécessitant que quelques minutes pour être réalisée, nous pourrions ainsi réduire considérablement le temps de mesure de la CMC d'un composé¹. Nous montrerons plus loin que nous pouvons en effet mesurer des CMC par cette méthode.

Nous traçons également sur la deuxième partie de la [figure 6.3](#) la vitesse maximale en fonction de la CMC. Nous voyons que le modèle ajuste très bien les données expérimentales avec une loi en $1/4$.

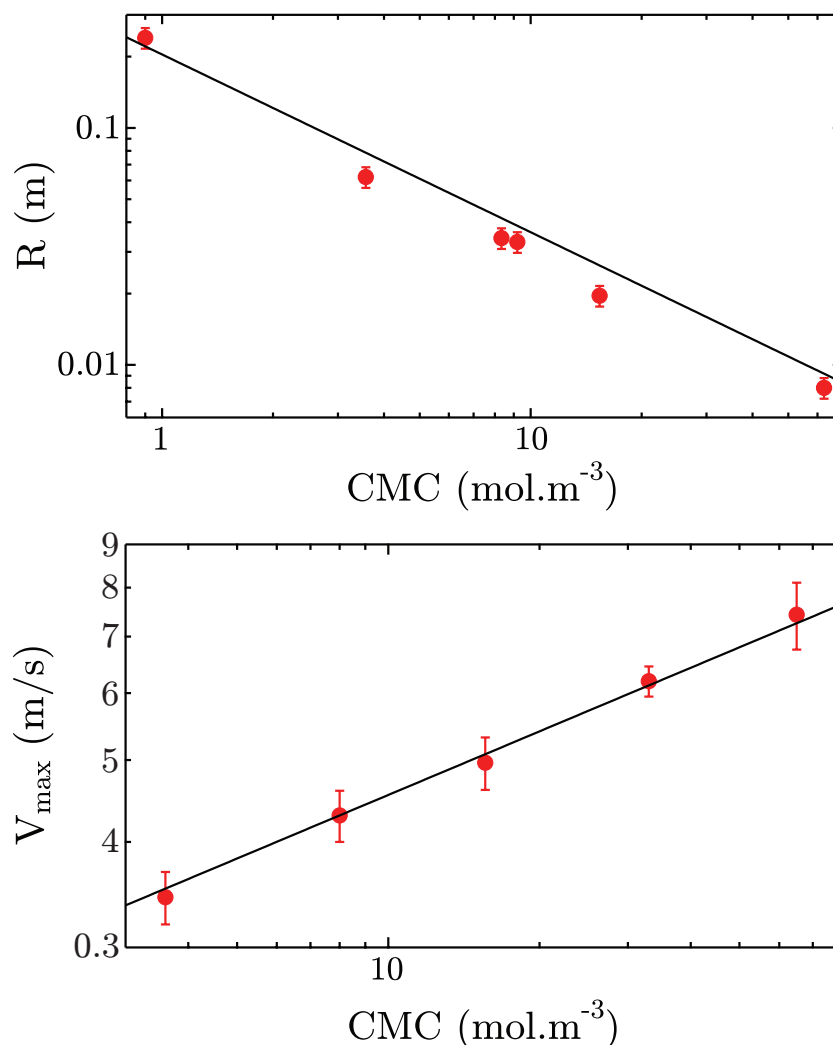


FIGURE 6.3 – Dépendances du rayon et de la vitesse maximale en fonction de la CMC.

1. Une mesure de CMC par les méthodes usuelles nécessite de créer des échantillons à différentes concentrations et de chercher le plateau de tension de surface, ce qui prend environ une journée et est très dépendant des conditions expérimentales.

Viscosité

Enfin, le dernier paramètre que nous avons fait varier est la viscosité du milieu. La méthode la plus simple pour changer la viscosité du réservoir est de remplir celui-ci avec un mélange eau/glycérol dans des proportions allant de 10 à 70 % en volume, la viscosité variant ainsi de 1 à 90 fois celle de l'eau et la densité de 1 à 1,2 fois celle de l'eau. Mais ajouter du glycérol dans le milieu n'est pas une chose anodine et en faisant cela nous modifions 2 paramètres :

- le coefficient de diffusion dépend de la viscosité du fluide. Ainsi, nous supposons que D suit une loi type loi d'Einstein ($D = \alpha/\eta$). La loi d'échelle précédemment établie est donc modifiée :

$$R \sim \left(\frac{Q}{c^*}\right)^{3/4} \left(\frac{\eta^4 \rho}{\Delta \gamma^2}\right)^{1/8}$$

$$U \sim \left(\frac{c^* \Delta \gamma^3}{Q}\right)^{1/4} \left(\frac{1}{\eta^4 \rho^3}\right)^{1/8}$$

Nous verrons dans la suite que le coefficient α sera calculé suivant la relation $\alpha = k_B T / 6\pi\eta r$ où r représente la taille d'une molécule de tensioactif.

- la CMC du tensioactif dépend de la proportion de glycérol. Nous utilisons les données de Ruiz et al. [98] afin de calculer la CMC en fonction de la proportion de glycérol. Étant donné que nous avons vérifié précédemment le bon comportement du rayon et de la vitesse maximale en fonction de la CMC, nous tracerons ceux-ci en fonction de $\eta^4 \rho / \text{CMC}^6$ pour le rayon et en fonction de $\text{CMC}^2 / \eta^4 \rho^3$ pour la vitesse maximale.

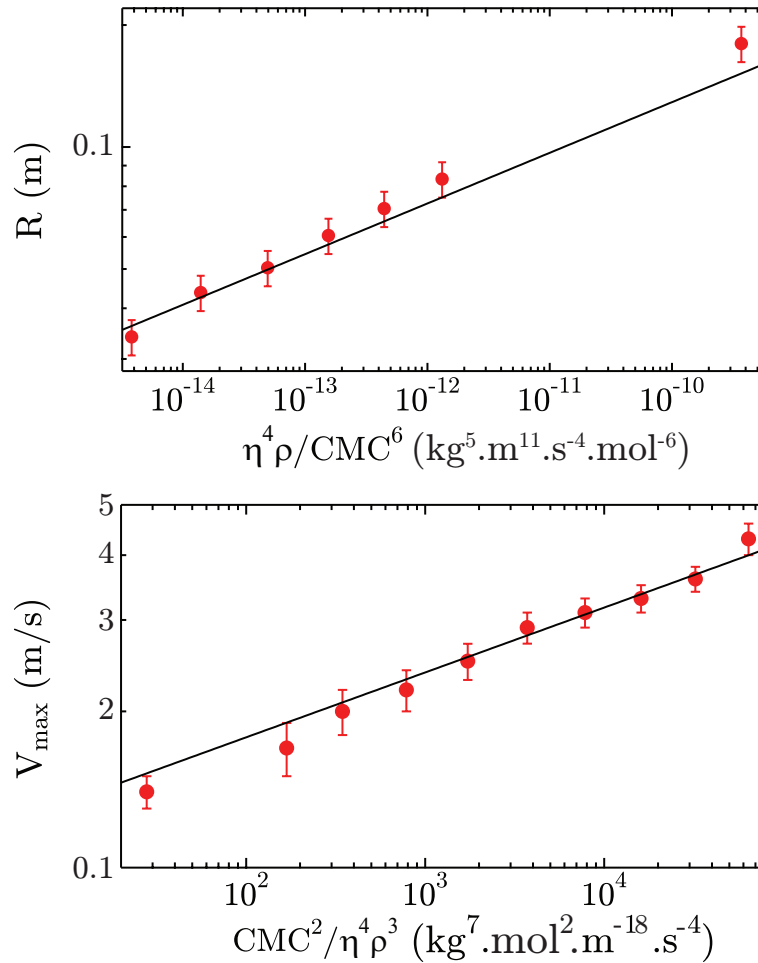


FIGURE 6.4 – Dépendances du rayon et de la vitesse maximale en fonction de la viscosité.

Nous traçons donc sur la première partie de la [figure 6.4](#) le rayon en fonction de $\eta^4 \rho / \text{CMC}^6$. Le modèle

prédit une loi de puissance en $1/8$ qui peut sembler difficile à mesurer, mais si la viscosité ne varie que sur 2 décades, l'axe des abscisses que nous utilisons ici varie sur presque 5 décades, il devient donc possible de repérer une puissance aussi faible. Nous voyons que la droite noire ajuste bien les données expérimentales par une loi de puissance en $1/8$. Lorsque la viscosité devient trop importante, les points dévient du modèle, mais ce paramètre présente la même difficulté que le $\Delta\gamma$. En effet, la vitesse diminue lorsque la viscosité augmente, et nous avons de plus en plus de difficultés à détecter la fin de la tache. Malgré ces problèmes, il existe une gamme de paramètres où le modèle décrit au chapitre 3 ajuste très bien les données expérimentales.

Nous traçons également sur la seconde partie de la [figure 6.4](#) la vitesse maximale en fonction de $\text{CMC}^2/\eta^4\rho^3$. Nous voyons que le modèle ajuste très bien les données expérimentales avec une loi en $1/8$. De la même manière que pour le $\Delta\gamma$, la vitesse ne semble pas souffrir d'un écartement des points au modèle, ce qui peut être expliqué par le caractère absolu de la mesure de vitesse.

Test collectif des paramètres

Nous avons vérifié sur les courbes précédentes que les dépendances du rayon avec chaque paramètre, pris individuellement, étaient bien décrites par le modèle du chapitre 3. Nous allons ici encore plus contraindre notre modèle en testant tous les paramètres à la fois. De cette manière, nous vérifions que non seulement chaque paramètre fonctionne, mais qu'en plus les préfacteurs numériques non présents dans les lois d'échelles concordent tous. Nous traçons donc sur la [figure 6.5](#) le rayon et la vitesse expérimentaux en fonction du rayon et de la vitesse théoriques, déduits du modèle. Chaque symbole et couleur correspond à un paramètre. Nous voyons que toutes les courbes s'alignent sur une même droite maîtresse de pente proche de 1. Cela signifie que notre modèle décrit très bien la Physique sous-jacente à cette expérience. La pente de la droite nous donne le préfacteur numérique manquant à notre loi d'échelle.

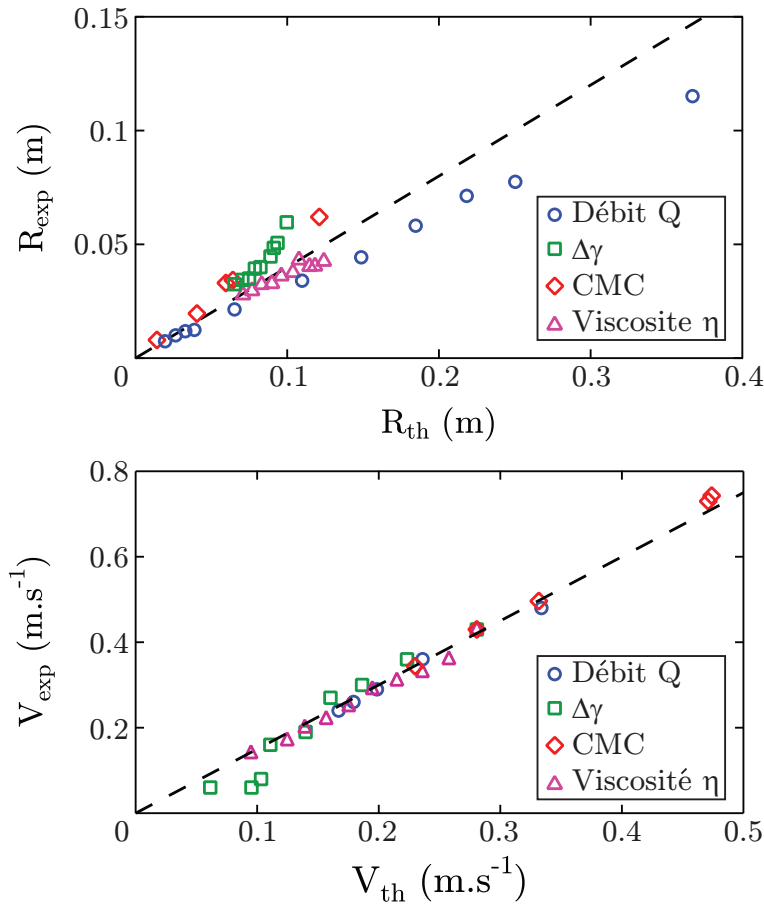


FIGURE 6.5 – Test collectif des paramètres. Les pentes des droites sont proches de 1.

6.1.2 Configuration linéaire

Débit

Nous traçons sur la [figure 6.6](#) les variations de la distance d'étalement et de la vitesse en fonction du débit et du gap entre les plaques de confinement. Pour chaque valeur de H nous avons fait varier le débit dans une gamme déterminée par les dimensions de la cuve. Ainsi, nous avons fait en sorte que la tache ne s'approche pas de moins de quelques centimètres de la fin des plaques. Nous pouvons voir que la droite noire ajuste très bien les données expérimentales avec une loi de puissance cubique. À petite valeur de Q/H , les points s'éloignent de la courbe car l'écoulement ne peut plus être considéré comme confiné. Cependant, nous pouvons remarquer que même lorsque L est inférieur à H , les points s'alignent quand même sur la droite du modèle. La vitesse quant à elle suit bien les variations prédites par le modèle sur toute la gamme testée.

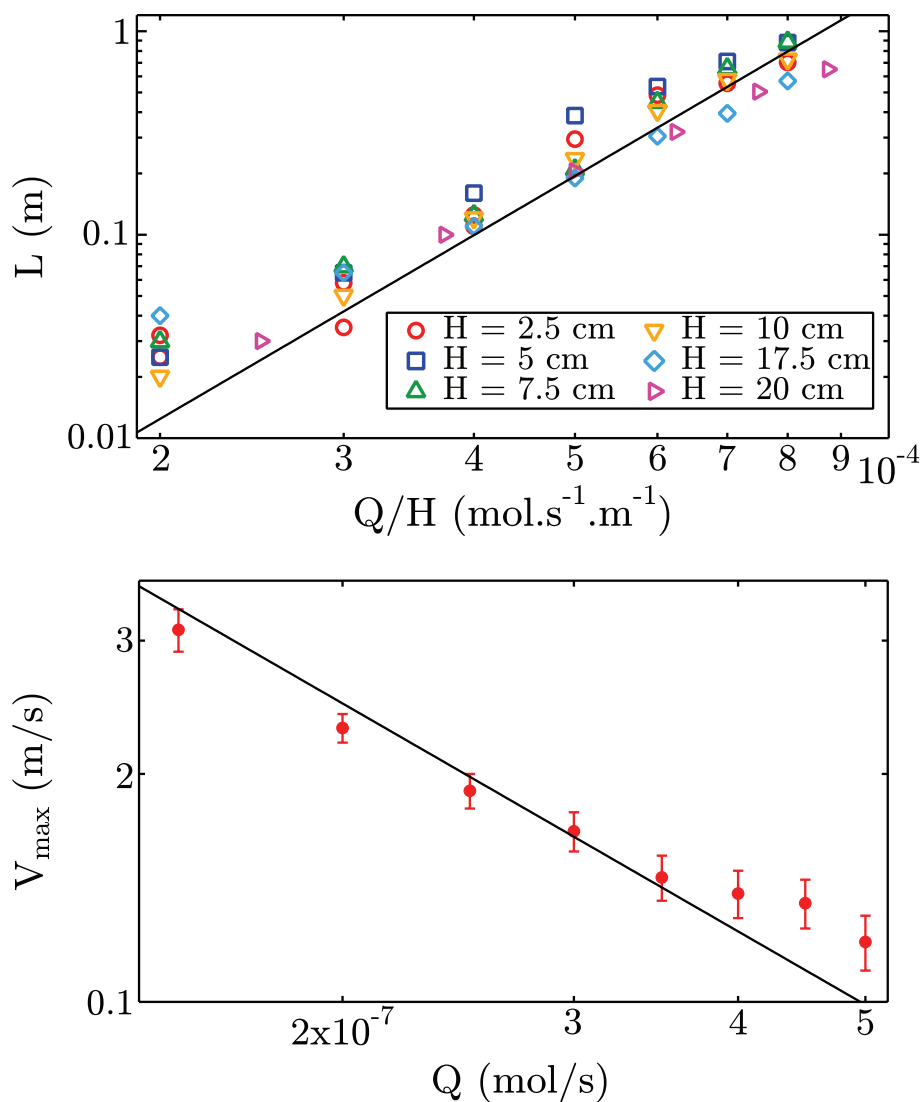


FIGURE 6.6 – Dépendances de la longueur et de la vitesse maximale en fonction du débit.

Delta gamma

Nous traçons sur la [figure 6.7](#) les variations de la distance d'étalement et de la vitesse en fonction du $\Delta\gamma$. Lors de cette étude, nous avons gardé le débit constant, mais alors pour certaines valeur de $\Delta\gamma$ la tache sortait du confinement et nous ne pouvions pas la déterminer. Afin de toujours conserver la tache entre les plaques, nous avons adapté H à chaque expérience. Étant donné que nous venons de montrer que la distance d'étalement suit bien les variations prédites par le modèle en fonction du débit et du gap, nous présentons sur ce graphique cette distance renormalisée par $(Q/H)^3$. La droite noire ajuste bien les valeurs expérimentales avec une puissance -1, malgré une certaine disparité des points due aux mêmes problèmes que ceux exposés dans la configuration axisymétrique. La vitesse est également bien ajustée par le modèle avec une loi linéaire.

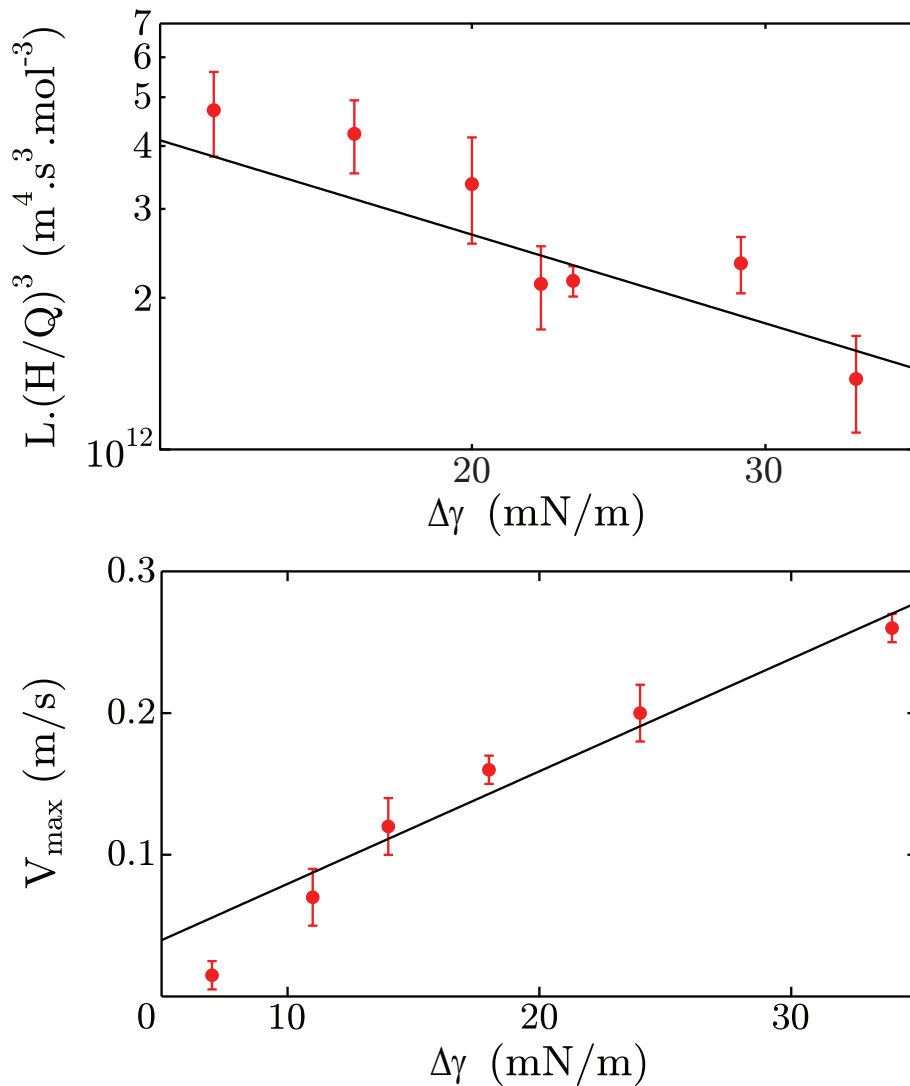


FIGURE 6.7 – Dépendances de la longueur et de la vitesse maximale en fonction du $\Delta\gamma$.

CMC

Nous présentons sur la [figure 6.8](#) les variations de la distance d'étalement et de la vitesse en fonction de la CMC du tensioactif utilisé. Cette expérience présente les mêmes soucis de confinement que l'étude en fonction du $\Delta\gamma$, nous présentons donc la distance renormalisée par $(Q/H)^3$. La vitesse est également renormalisée par H/Q afin de toujours mesurer la vitesse lorsque la tache reste confinée. Les différents points pour une même CMC représentent différentes valeurs du débit et du gap. Dans les 2 cas, le modèle ajuste très bien les données avec une loi cubique pour la distance d'étalement et linéaire pour la vitesse.

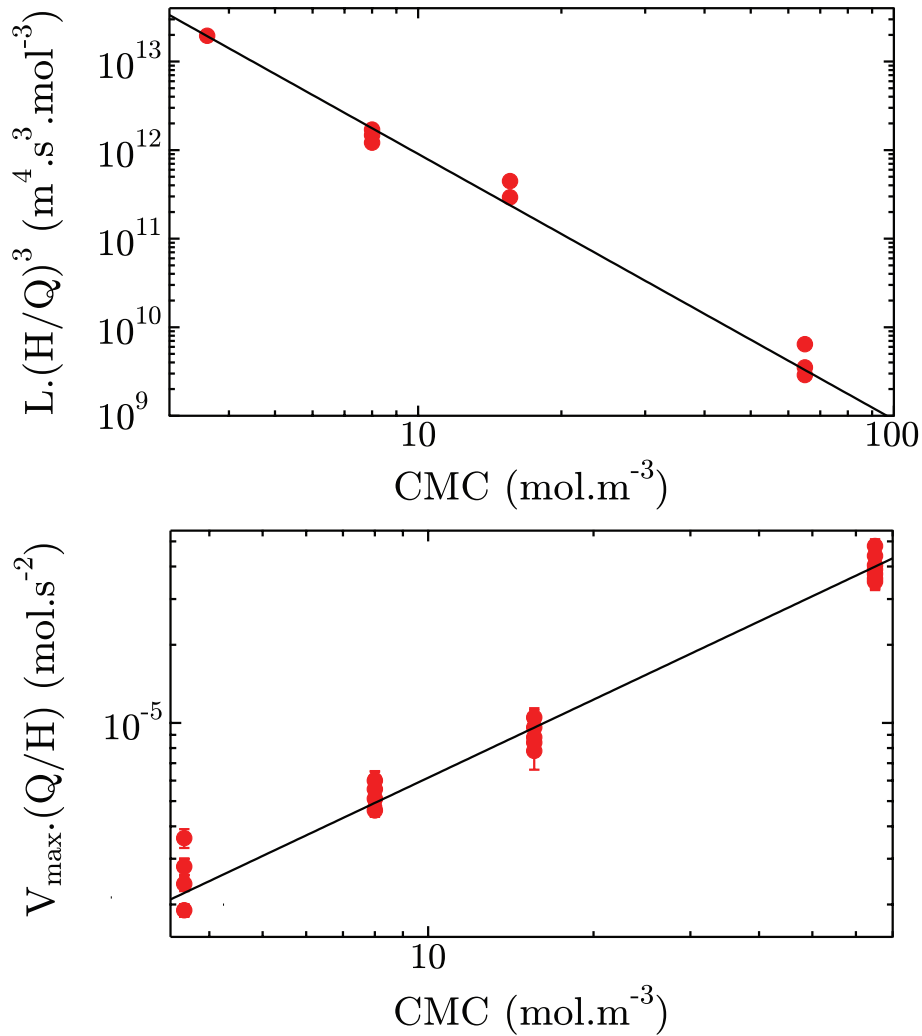


FIGURE 6.8 – Dépendances de la longueur et de la vitesse maximale en fonction de la CMC.

Viscosité

Enfin, nous traçons sur la [figure 6.9](#) les variations de la distance d'étalement et de la vitesse en fonction de la viscosité. Changer la viscosité dans cette configuration présente les mêmes problèmes que ceux expliqués dans la configuration axisymétrique, la distance sera donc tracée en fonction de $\rho\eta^4/\text{CMC}^6$ et la vitesse en fonction de $\text{CMC}^2/\rho\eta^2$. Nous renormalisons également la distance d'étalement afin de toujours garder la tache confinée. La distance d'étalement est bien ajustée par le modèle malgré une dispersion des points due aux mêmes problèmes que ceux de la configuration axisymétrique : si la vitesse diminue, la tache devient de plus en plus difficile à repérer. Les différents points pour une même viscosité représentent différentes valeurs de Q et H . De même, la vitesse est bien ajustée par le modèle.

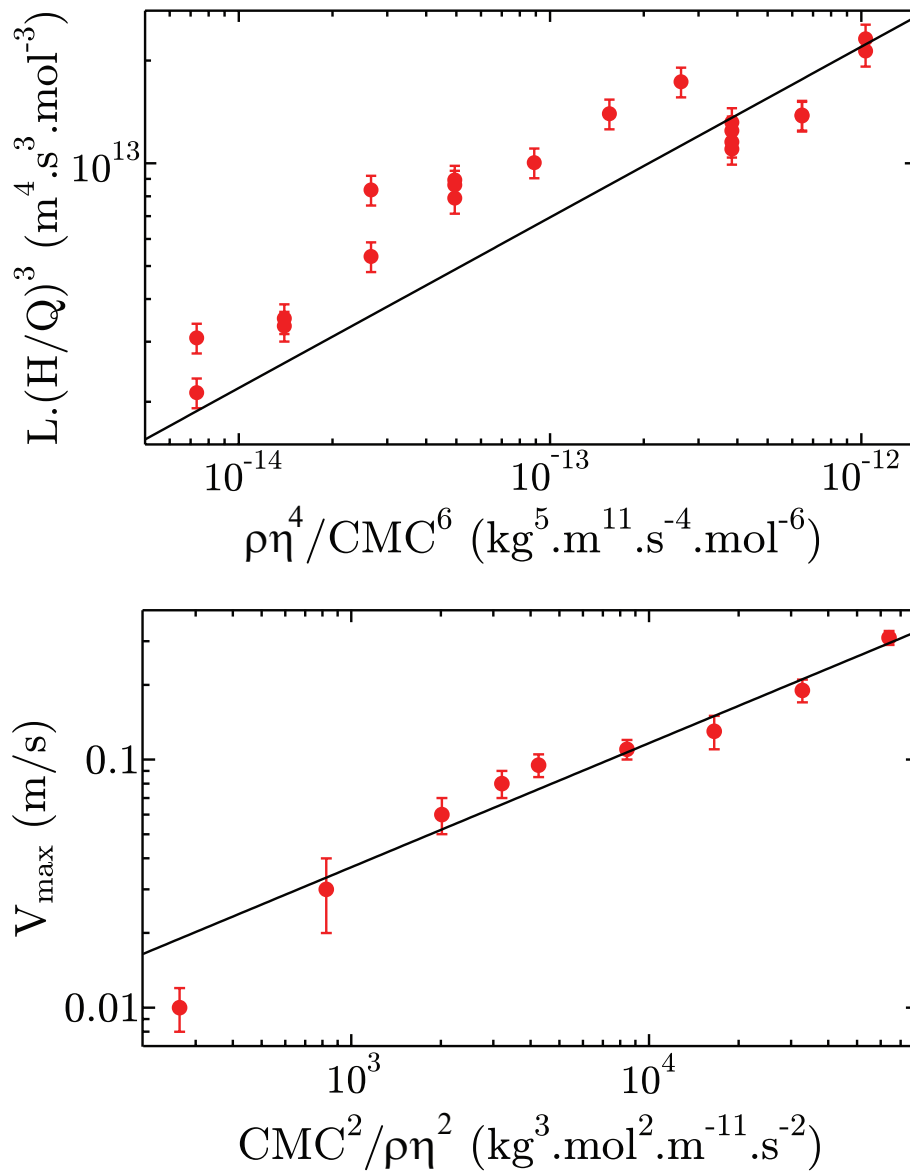


FIGURE 6.9 – Dépendances de la longueur et de la vitesse maximale en fonction de la viscosité.

Test collectif des paramètres

De la même manière que pour la configuration axisymétrique, nous allons contraindre nos lois d'échelle en testant tous les paramètres à la fois. Ainsi, nous traçons sur la [figure 6.10](#) la distance d'étalement et la vitesse expérimentaux en fonction de la distance d'étalement et de la vitesse théoriques. Encore une fois, nous voyons que toutes les courbes s'alignent sur une même droite maîtresse. La pente pour la vitesse est proche de 1 et celle pour la distance d'étalement proche de 0,1. La pente de la droite nous donne le préfacteur numérique manquant à notre loi d'échelle. Notre modèle décrit donc très bien l'étalement de tensioactifs solubles en fonction des différents paramètres physiques, mais s'adapte également très bien à un changement de géométrie.

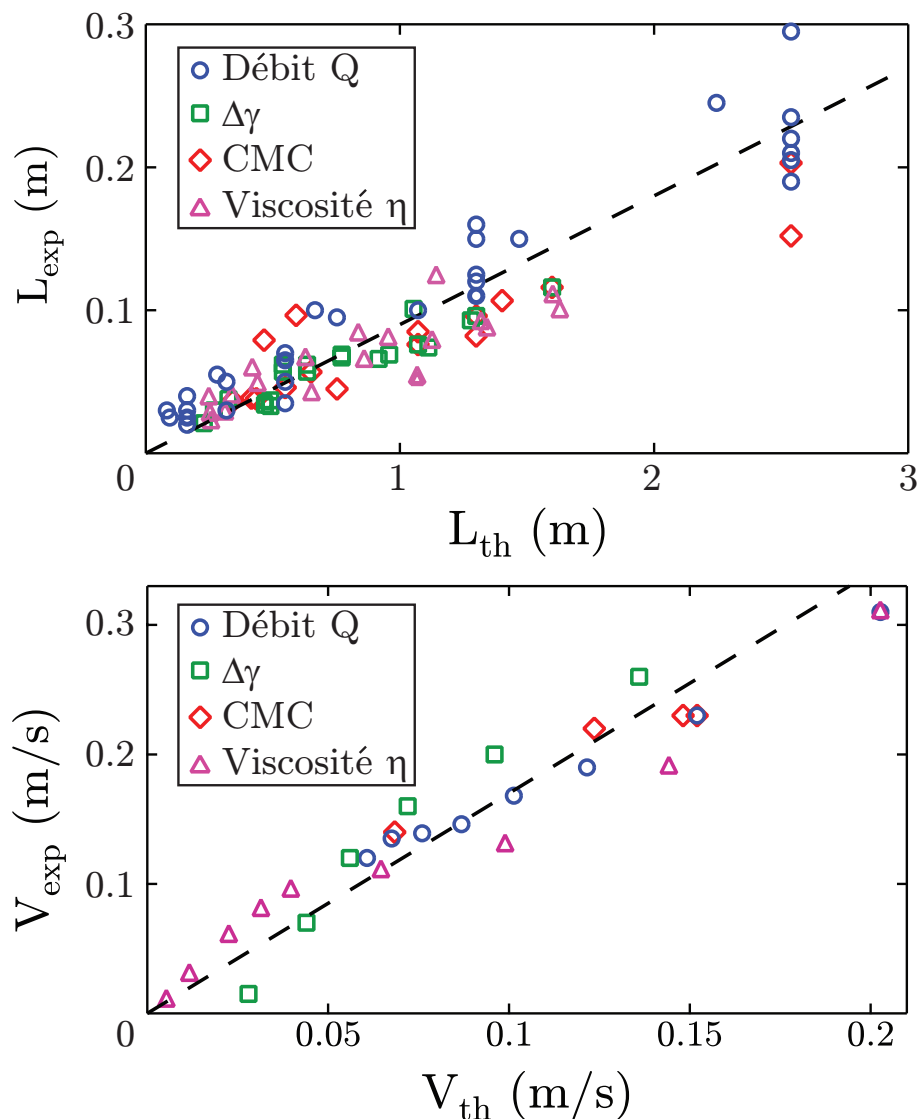


FIGURE 6.10 – Test collectif des paramètres. Les pentes des droites sont comprises entre 0,1 et 1.

6.1.3 Mesure de CMC par mesure de distance d'étalement

Maintenant que nous avons trouvé les préfacteurs numériques manquants de nos lois d'échelles, nous sommes en mesure de mesurer une CMC par simple visualisation et mesure du rayon de la tache d'étalement. Nous avons ainsi testé cette méthode sur 2 expériences. La première consiste à ajouter du sel au mélange eau/SDS ainsi que dans le réservoir. L'ajout de sel modifie la CMC du SDS de façon non triviale en la faisant diminuer non-linéairement. Nous traçons sur la [figure 6.11](#) la CMC déduite de notre modèle divisée par la CMC lorsqu'il n'y a pas de sel en fonction de la concentration en NaCl. Les

symboles de couleur représentent nos données expérimentales à différents débits molaire et la courbe noire représente les données de la littérature ([99]) où la CMC est mesurée par la méthode usuelle de la goutte pendante. Nous voyons que l'accord entre ces deux jeux de données est excellent, alors que la relation entre concentration en sel et CMC n'est pas linéaire. Nous sommes donc capables de mesurer une CMC par notre méthode.

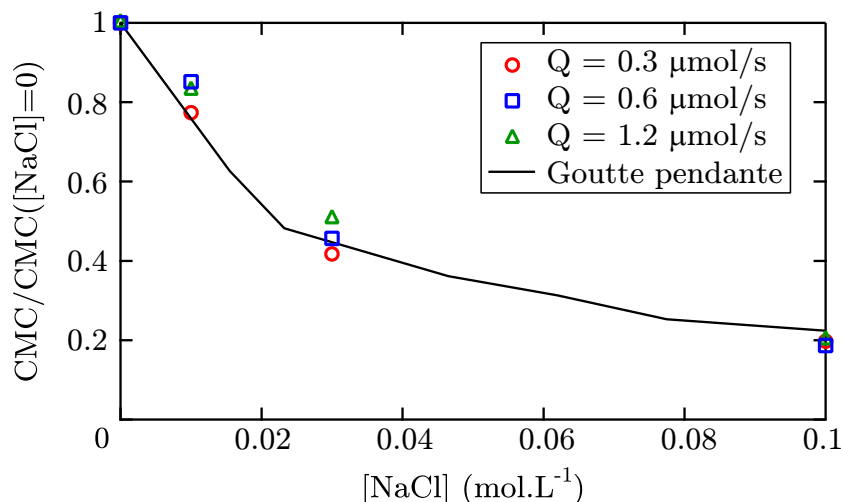


FIGURE 6.11 – Comparaison entre les mesures de CMC par notre méthode et par la goutte pendante [99] dans le cas d'un mélange tensioactif/NaCl.

La deuxième expérience consiste à mélanger deux tensioactifs. Nous utilisons ici le $C_{12}TAB$ et le $C_{14}TAB$, c'est à dire le même surfactant à 2 carbones près. De la même manière que pour le sel, la relation entre fraction molaire et CMC n'est pas linéaire. Nous traçons sur la figure 6.12 la CMC déduite de notre modèle divisée par la CMC lorsque le $C_{12}TAB$ est pur en solution. Les points rouges représentent nos données expérimentales pour un débit total de tensioactif égal à $1 \mu\text{mol/s}$ et la courbe noire représente les données de la littérature ([24]) où la CMC est mesurée par la méthode usuelle de la goutte pendante. Nous voyons que encore une fois l'accord entre ces deux jeux de données est excellent, alors que la relation entre fraction molaire et CMC n'est pas linéaire. Notre système est donc capable de rendre compte des non-linéarités de la CMC en fonction des conditions expérimentales, et nous prouvons encore une fois que non seulement la concentration à prendre en compte dans notre modèle est la CMC, mais également que notre dispositif permet de mesurer rapidement et simplement une CMC.

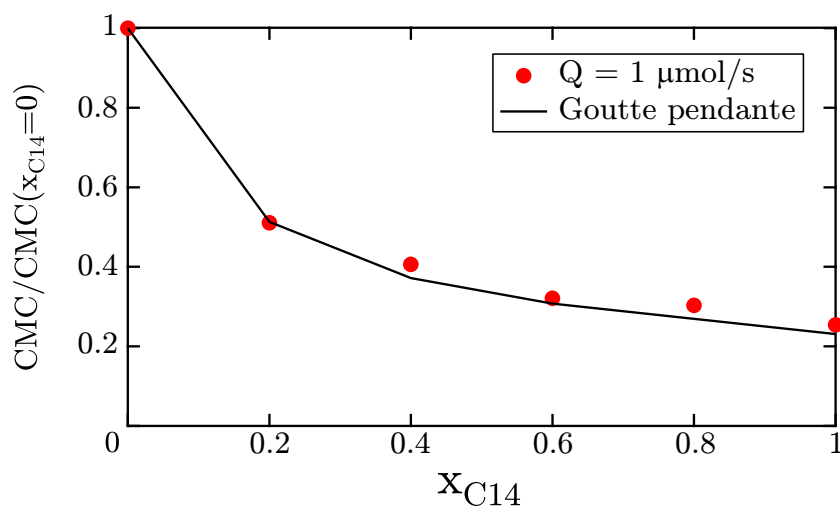


FIGURE 6.12 – Comparaison entre les mesures de CMC par notre méthode et par la goutte pendante [24] dans le cas d'un mélange $C_{12}TAB/C_{14}TAB$.

6.1.4 Retour sur de précédents résultats

L'étalement de tensioactifs solubles sur de l'eau a été étudié dès la fin des années 60 par Suciu, Smigelschi et Ruckenstein ([65, 66, 67]) pour le cas des alcools. Si l'idée d'une dissolution du tensioactif réalisée conjointement à un étalement du surfactant est déjà présente dans ces articles, les auteurs ne prédisent pas à quelle distance doit s'étaler leur solution. Les alcools étant tensioactifs, nous pouvons tenter d'appliquer notre modèle à leur données. Dans un premier temps, nous reportons sur la figure 6.13 les données de Suciu et al. [65] sur la dépendance de la taille de la tache avec le débit, ainsi que nos données pour le SDS. Nous voyons que les alcools proposés suivent également la loi de puissance 3/4 en fonction du débit.

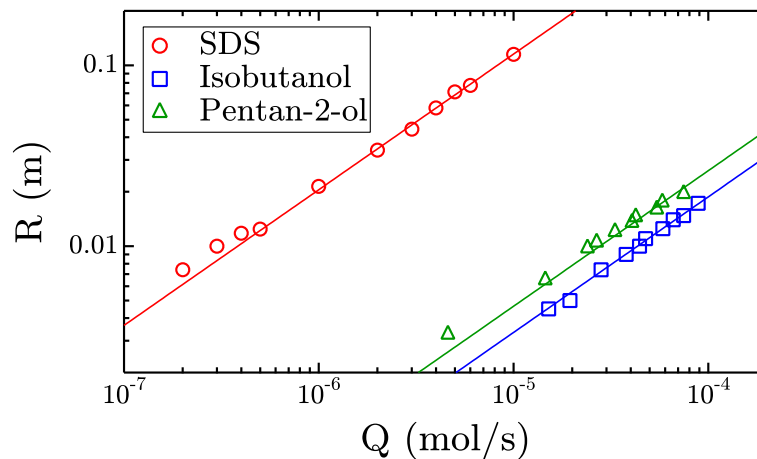


FIGURE 6.13 – Dépendances du rayon de la tache en fonction du débit pour le SDS et les alcools utilisés par Suciu et al. [65].

Le préfacteur numérique de ces 3 composés diffère, nous allons donc tenter de faire se superposer toutes ces données. Le coefficient de diffusion et le $\Delta\gamma$ ne variant pas particulièrement d'un composé à l'autre, le seul paramètre qui pourrait changer notablement devrait être cette concentration mystère que nous avons pris égale à la CMC dans le cas du SDS. Malheureusement, les alcools ne possèdent pas de CMC à température ambiante car leur température de Krafft² est très élevée. La seule concentration que nous ayons sous la main devient alors la limite de solubilité, même si encore une fois nous n'avons aucun argument théorique pour expliquer notre choix. Nous reportons donc sur la figure 6.14 le rayon renormalisé par cette concentration caractéristique (la CMC pour le SDS, la limite de solubilité pour les alcools) à la puissance 3/4 en fonction du débit.

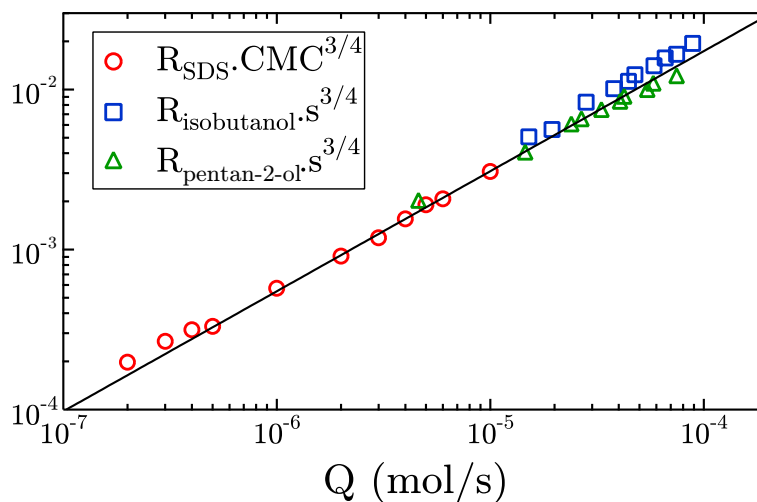


FIGURE 6.14 – Superposition des données du SDS et de Suciu et al. [65] par renormalisation.

2. La température de Krafft, ou point de Krafft, est définie comme la température en dessous de laquelle la limite de solubilité est atteinte avant que le tensioactif commence à former des micelles.

Nous voyons que toutes les données se superposent, ce qui montre que la concentration caractéristique à prendre en compte est la concentration à partir de laquelle la concentration en monomères ne varie plus. Notre système ne permet donc pas simplement de mesurer une CMC très rapidement, mais également une limite de solubilité.

Si notre modèle semble pouvoir rendre compte du comportement de nombreux composés tensioactifs solubles dans l'eau, les auteurs utilisent également des composés ne possédant pas de limite de solubilité tels que le propan-1-ol et décrivent de la même façon un étalement sur une distance finie. Ces alcools suivent une loi de puissance en $3/4$ pour le débit mais nous n'avons alors pas de concentration caractéristique sous la main pour renormaliser les données et les superposer aux autres, le mystère reste donc entier.

6.2 Mesure de profils

6.2.1 Profil de vitesse en volume

Afin de décrire plus en profondeur l'écoulement généré par le gradient de tension de surface, nous avons mesuré par PIV, *via* le montage décrit dans le chapitre précédent, le profil de vitesse en volume. Nous avons donc réalisé l'expérience usuelle mais sans émulsionner la solution tensioactive afin de ne pas confondre les gouttelettes d'huile avec les billes de verre creuses lors de l'analyse. Le débit molaire est égal à $1 \mu\text{mol/s}$, la tache mesure 2 cm et la hauteur d'eau vaut 3 cm. Nous traçons sur la [figure 6.15](#) ce profil.

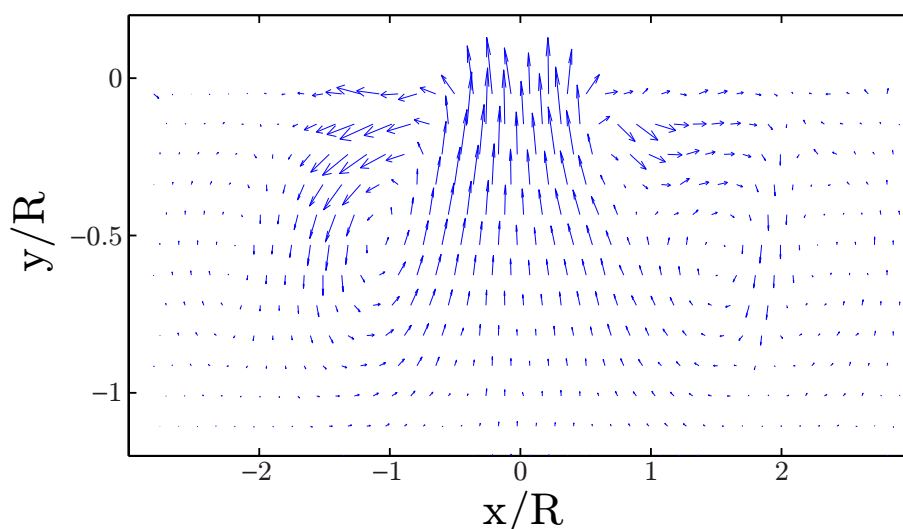


FIGURE 6.15 – Profil de vitesse en volume mesuré par PIV. $Q = 1 \mu\text{mol/s}$, $R = 2 \text{ cm}$, 3 cm d'eau.

La précision de l'expérience ne nous permet pas de résoudre ce qu'il se passe près de la surface dans la couche limite visqueuse mais cette analyse révèle plusieurs recirculations :

- Tout d'abord un tore³ dont le centre est situé au centre de la tache et dont le centre du cercle générateur est situé à l'extrémité de la tache ($x/R \sim 1,5$). Le diamètre du cercle est défini par la plus petite distance entre R et la hauteur d'eau. Les vitesses caractéristiques de ce tore sont de l'ordre de 5 cm/s.
- Une deuxième recirculation toroïdale contrarotative dont le centre est situé au centre de la tache et dont le centre du cercle générateur est situé en $x/R \sim 2,5$. Le diamètre du cercle générateur est également défini par la plus petite distance entre R et la hauteur d'eau. Ce tore est beaucoup plus lent, les vitesses caractéristiques de ce tore sont de l'ordre de 5 mm/s.
- Une remontée du fluide sous la tache, d'extension latérale environ égale à R , avec une vitesse caractéristique d'environ 5 cm/s.

3. Un tore est engendré par la rotation d'un cercle autour d'une droite située dans son plan. Nous appelons ici centre du tore la localisation de la droite.

La vitesse du tore principal est environ 5 cm/s, ce qui est nettement inférieur à la vitesse de surface qui vaut environ 40 cm/s. L'hypothèse de notre modèle selon laquelle la vitesse peut être considérée comme nulle en dehors de la couche limite visqueuse est donc vérifiée. Nous voyons également que l'extension verticale des tourbillons est bien supérieure à la taille de la couche limite visqueuse, il y a donc bien séparation des échelles et ceci est bien en accord avec les hypothèses de notre modèle.

On peut résumer ce profil de vitesse global par le schéma de la [figure 6.16](#). On peut voir que les deux tores contrarotatifs sont situés sous la zone des tourbillons de surface. Cette recirculation pourrait être à l'origine de cette instabilité hydrodynamique, nous y reviendrons dans la suite.

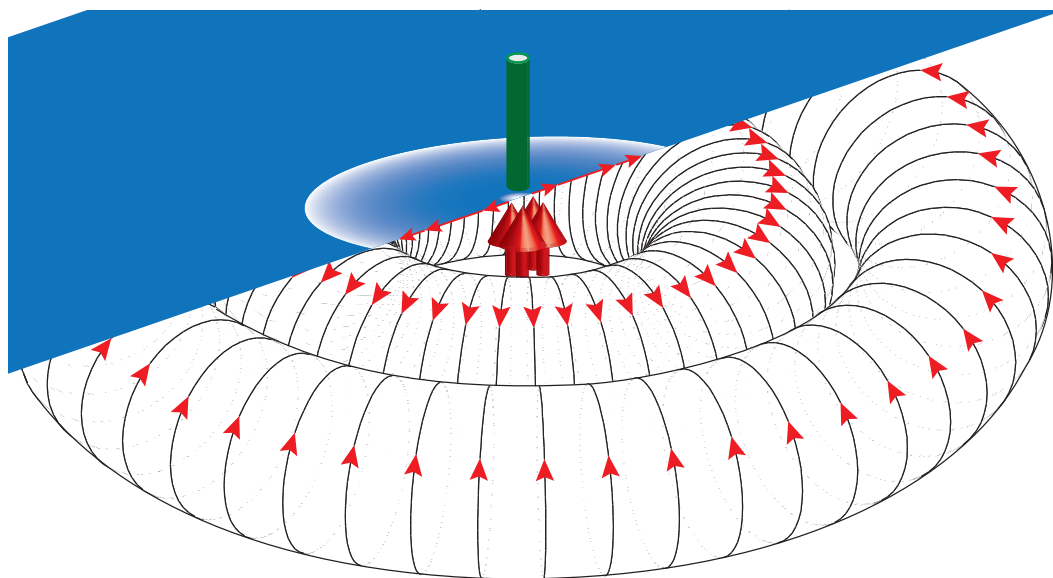


FIGURE 6.16 – Schéma du profil de vitesse global.

6.2.2 Profil vertical de l'interface

Nous avons prédit dans le chapitre 3 qu'un écoulement radial induit par effet Marangoni entraînait une déformation de l'interface, un creusement de l'eau au niveau de la tache. Nous allons ici confirmer expérimentalement cette déformation. Pour ce faire, nous avons utilisé une technique de profilométrie bien connue : la déformation de grille.

Nous avons rempli le réservoir avec de l'eau mélangée à du dioxyde de Titane TiO_2 à 4 g/L. Ainsi, l'eau devient blanche opaque mais nous ne modifions en rien les propriétés interfaciales de l'expérience. À l'aide d'un vidéoprojecteur, nous avons projeté à la surface de l'eau une grille verticale de pas 2 mm qui se réfléchit sur l'interface et nous avons observé cette réflexion sur le plafond de la salle. Avec de telles distances, la moindre déformation de la surface entraînera une déformation de la ligne qui se verra à l'œil nu sur l'image par réflexion. Nous avons ensuite déposé la solution tensioactive non émulsionnée à la surface de l'eau à un débit de 2 $\mu\text{mol/s}$ et nous avons pris en photo le plafond de la salle.

La [figure 6.17](#) montre le type de clichés que nous avons pu obtenir par cette méthode. Nous voyons une déformation stationnaire, localisée, circulaire, et de rayon intérieur égal au rayon de la tache dans le cas d'une observation simple avec de l'émulsion ou de la mousse. Ainsi, nous réussissons à observer par cette méthode la tache sans aucun traceur, ce qui confirme le résultat précédent montrant qu'ils n'influent en rien l'écoulement.

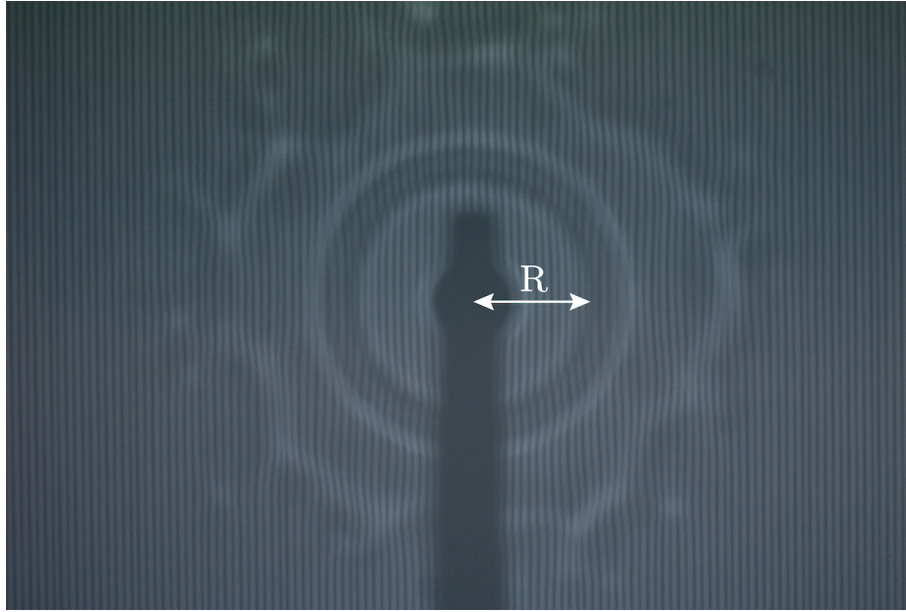


FIGURE 6.17 – Prise de vue de la déformation de la grille par l'étalement de tensioactifs.

Afin d'analyser cette image, nous superposons à cette photo une prise de vue de la grille sans écoulement, et nous mesurons sur un rayon perpendiculaire à la grille, du centre de la tache vers la droite, le décalage horizontal de chaque ligne verticale. La [figure 6.18](#) montre le déplacement horizontal de chaque ligne en fonction de sa position dans la tache.

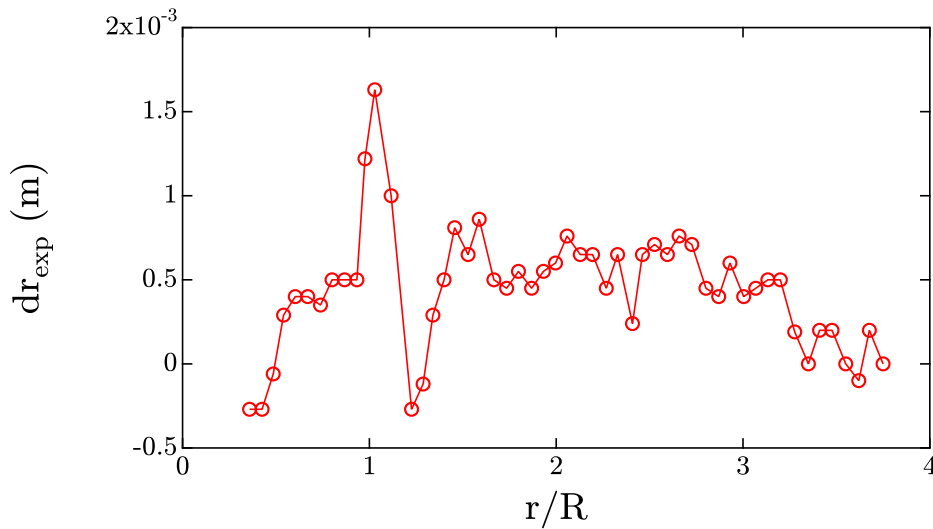


FIGURE 6.18 – Déplacement horizontal des lignes verticales sur un rayon perpendiculaire à la grille.

Le déplacement maximal observé est inférieur au pas de la grille, il n'y a donc aucun risque de confusion entre les lignes verticales. Nous pouvons voir que cette courbe présente, pour r/R compris entre 0,5 et 2,5, un déplacement constant et positif. Ceci laisse supposer que la tache se situe au fond d'une cuvette de profondeur constante. Le calcul présenté en annexe A montre que le déplacement horizontal de la ligne est directement relié au profil vertical de l'interface et à la pente locale de l'interface *via* la formule :

$$dr = D (\tan(i + 2\alpha) - \tan(i)) + (h_0 - h(r)) (\tan(i + 2\alpha) + \tan(i)) \quad (6.1)$$

où dr représente le décalage horizontal de la ligne verticale, D la distance verticale entre la surface de l'eau et le plafond, i l'angle d'incidence des rayons lumineux sur l'interface, α_n l'angle que fait localement l'interface avec l'horizontale, h_0 la hauteur d'eau au repos et $h(r)$ la hauteur d'eau en r . Dans notre

expérience, $D = 2$ m, $h_0 = 2,4$ cm et $i = 8^\circ$. Étant donné que les dérivées de h sont présentes dans une tangente (*via* l'angle α), cette équation implicite ne nous permet pas d'en déduire le profil de l'interface. Par contre, nous pouvons raisonner en sens inverse. Nous allons supposer un profil d'interface, calculer le déplacement des lignes verticales correspondant et ajuster le déplacement expérimental par cette valeur théorique. Si nous avons pu supposer sans difficulté que la tache se situait au fond d'une cuvette, tout la difficulté va être ici de proposer une forme permettant d'ajuster le morceau de sinusoïde présent sur la [figure 6.18](#) en $r/R \sim 1$.

En s'inspirant des déformations d'interfaces induites par écoulement Marangoni proposées dans [\[44, 41\]](#) et de la première analyse des données expérimentales, nous proposons un profil vertical de la forme :

$$h(r) = h_0 - dh + A \exp\left(-\left(\frac{r-r_0}{L_0}\right)^2\right) + B \exp\left(-\left(\frac{r-r_1}{L_1}\right)^2\right) \quad (6.2)$$

où dh représente un abaissement du niveau de l'eau, A (respectivement B) l'amplitude de la première (respectivement seconde) gaussienne, L_0 (respectivement L_1) la largeur à mi-hauteur de la première (respectivement deuxième) gaussienne, et r_0 (respectivement r_1) le centre de la première (respectivement deuxième) gaussienne. Avec les paramètres utilisés, l'interface présente la forme proposée sur la [figure 6.19](#).

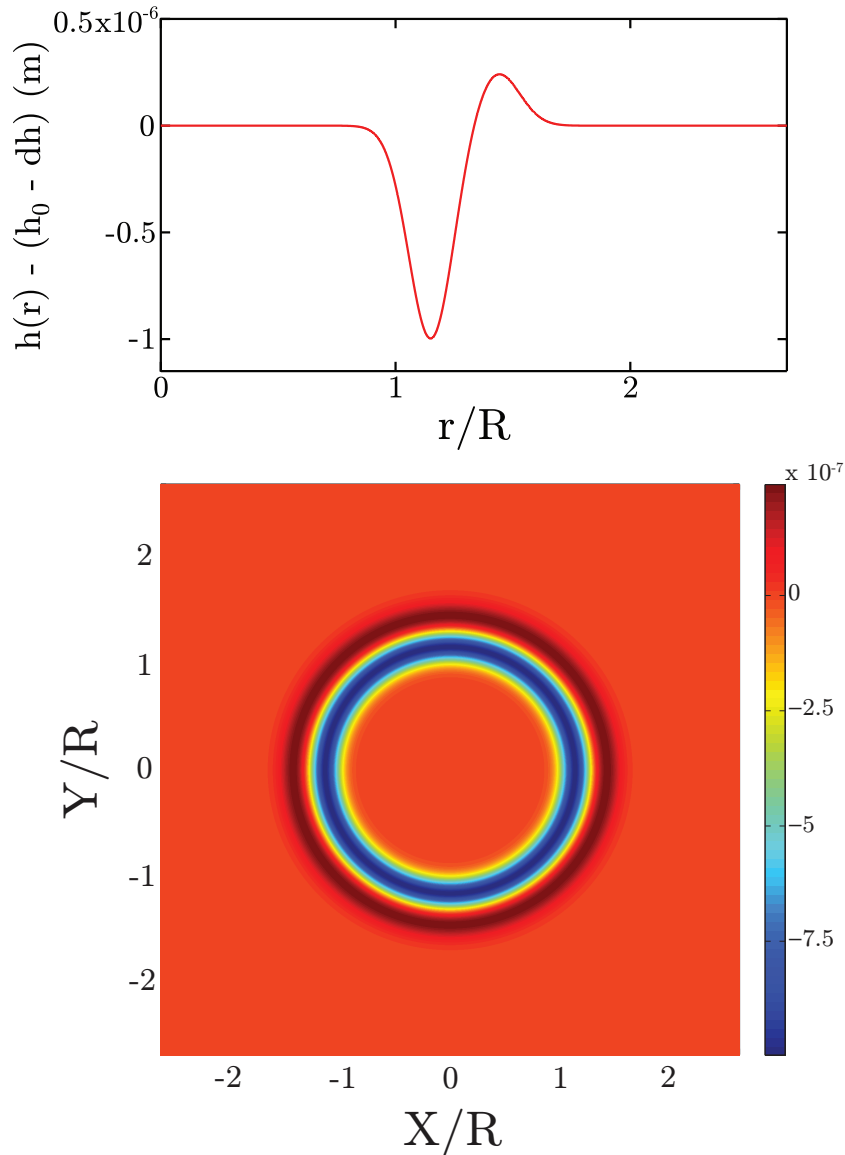


FIGURE 6.19 – Exemple de profil vertical proposé.

Nous proposons donc que la tache soit creusée, et présente en périphérie un front d'avancée stationnaire. Nous déduisons de ce profil vertical la déformation horizontale théorique induite sur une grille projetée à la surface de l'eau. Nous superposons sur la [figure 6.20](#) ce déplacement théorique et la déformation expérimentale mesurée précédemment.

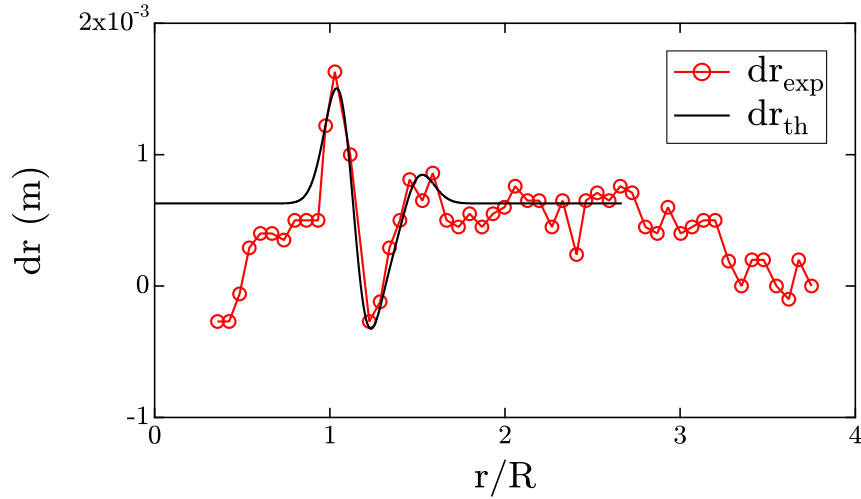


FIGURE 6.20 – Déformations théorique et expérimentale de la grille.

Nous pouvons voir que l'ajustement est très bon, le profil vertical de l'interface est donc bien décrit par une fonction de la forme de l'[équation 6.2](#). Ainsi, la tache se situe au fond d'une cuvette d'environ 2 mm de profondeur. L'interface présente également un creux d'environ 1 μm suivie par une bosse d'environ 0,25 μm . Ces déformations sont très faibles comparées au creusement de l'eau. Nous observons que cette cuvette se poursuit également dans la zone des tourbillons avec une lente remontée vers le niveau de l'eau au repos. La déformation de l'interface en périphérie de la tache et dans la zone des champignons est une autre possible explication de l'apparition de l'instabilité hydrodynamique.

6.2.3 Discussion sur le changement de hauteur

Nous avons mentionné au chapitre 3 que sous l'effet du flux Marangoni, l'interface se creuse dans la tache, puis la différence de hauteur entre l'intérieur et l'extérieur de la tache crée un gradient de pression horizontal tendant à ramener l'eau vers le centre afin d'assurer la conservation de la masse d'eau en régime stationnaire.

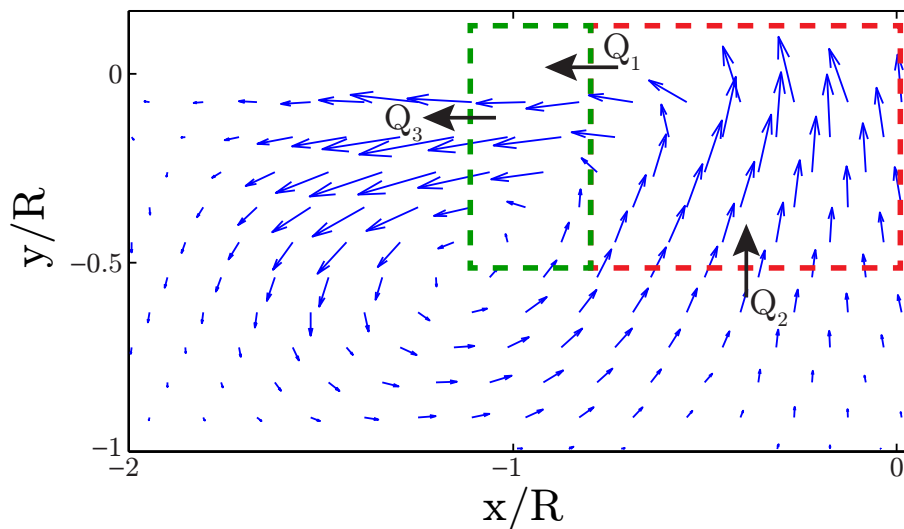


FIGURE 6.21 – Volumes de contrôle.

Nous pouvons calculer le débit dans la couche limite visqueuse de deux façons, en faisant un bilan de matière sur les deux volumes de contrôle tracés en pointillés sur la [figure 6.21](#). Le volume vert nous donne :

$$Q_1 \sim Q_3 \sim 2\pi R \cdot \frac{R}{2} U_{\text{moy tore}} \sim 5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$$

Le volume rouge nous donne :

$$Q_1 \sim Q_2 \sim \pi R^2 U_{\text{remontée}} \sim 3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$$

Ces deux ordres de grandeur de Q_1 sont en accord, et donc la masse est bien conservée dans notre système. La variation de hauteur que nous avons mesurée au paragraphe 6.2.2 nous donne le gradient de pression suivant :

$$\Delta p_{\text{hydrostatique}}^{\text{exp}} \sim \rho g dh \sim 20 \text{ Pa}$$

Si l'on considère que ce gradient de pression hydrostatique sert à assurer le retour de l'eau, alors il doit être compensée par un gradient de pression dynamique. En dehors de la couche limite visqueuse, nous pouvons associer une pression dynamique au flux sortant Q_3 :

$$\Delta p_{\text{dyn}}^{\text{exp}} \sim \frac{1}{2} \rho v^2 \sim 1 \text{ Pa}$$

Nous voyons que ces deux ordres de grandeur ne sont pas en accord, si c'était le cas alors l'eau devait s'écouler bien plus vite que ce que nous mesurons. Si maintenant nous considérons que ce gradient de pression hydrostatique sert à faire chuter la vitesse de surface pour la ramener à zéro, nous devons avoir égalité entre la pression dynamique associée à la vitesse de surface et la pression hydrostatique :

$$\Delta p_{\text{dyn}}^{\text{surf}} \sim \frac{\rho}{2} U_0^2 \sim 80 \text{ Pa}$$

L'accord est cette fois-ci bien meilleur, même s'il n'est toujours pas parfait. Nous n'avons à ce jour pas trouvé d'explication permettant d'expliquer complètement cette variation de hauteur.

6.2.4 Profil radial de tension de surface

Une autre donnée intéressante de l'expérience est le profil radial de tension de surface. Ainsi, nous avons dans un premier temps tenté de mesurer à l'aide d'une balance de Wilhelmy la tension de surface locale en fonction de la position dans la tache. La [figure 6.22](#) montre le profil de tension mesuré par cette méthode.

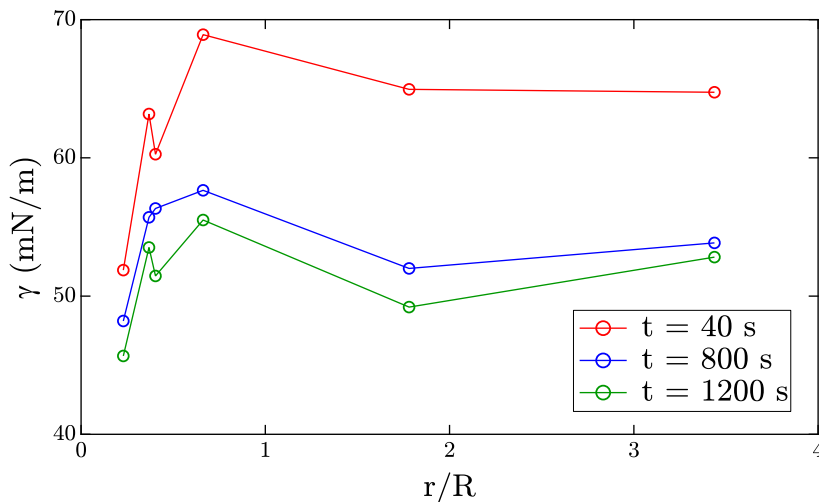


FIGURE 6.22 – Profil de tension de surface mesuré à l'aide de la balance de Wilhelmy.

Nous voyons que la tension de surface au niveau du point d'injection est proche de la tension de surface à la CMC et que la tension interfaciale augmente au fur et à mesure que l'on avance dans la tache, ce qui est conforme à nos hypothèses de départ. Les mesures deviennent difficiles à interpréter à la limite de la tache, la tension interfaciale a l'air de rediminuer, ce qui provoquerait un écoulement dans le sens inverse, ce qui n'est pas très cohérent avec nos hypothèses mais pourrait aider à la formation des tourbillons observés autour de la tache.

La balance de Wilhelmy est normalement utilisée pour des mesures purement statiques, ces résultats ne sont donc pas à prendre comme vérité absolue dans le sens où il y a des risques que la balance ne fonctionne pas lorsqu'elle est plongée dans un écoulement. De plus, nous voyons que ces mesures indiquent une baisse de la tension de surface entre le milieu et la fin de la tache, ce qui impliquerait un écoulement en sens inverse, ces résultats semblent donc contestables. Il nous faut donc trouver un autre moyen de mesurer ce profil.

Nous avons commencé à mettre en place un dispositif de mesure de tension de surface par ondes capillaires afin de pallier aux problèmes que nous venons d'énoncer. Nous présentons en annexe B le dispositif, les équations régissant les ondes capillaires ainsi que l'étalonnage du dispositif dans un cas sans écoulement. Tout l'enjeu est maintenant de mesurer cette grandeur dans un écoulement. Malheureusement, le flux est tellement rapide et instable et les variations de hauteur de l'interface sont tellement rapides que nous n'avons pas réussi pour l'instant à mesurer proprement la longueur d'onde le long de la tache. Celle-ci varie en permanence de telle manière que nous ne pouvons rien en déduire, pas même une valeur moyenne. Il reste donc des efforts à fournir pour réussir à stabiliser l'écoulement et mesurer un profil de tension de surface.

6.3 Instabilité hydrodynamique

6.3.1 Description de l'instabilité

Nous allons maintenant nous intéresser à l'instabilité hydrodynamique faisant apparaître ces recirculations en bord de tache. Les rouleaux présents sont de taille centimétrique et présentent des vitesses de déplacement caractéristiques de l'ordre du cm/s, et leur nombre varie entre 5 et 15. La grandeur la plus simple à mesurer est le nombre de rouleaux présents autour de la tache. Étant donné que nous avons à notre disposition deux paramètres géométriques pouvant influencer sur ce nombre, nous traçons sur la [figure 6.23](#) le nombre de rouleaux en fonction du rapport H/R . La courbe présente 2 régimes : dans le premier le nombre décroît avec ce rapport, puis ce nombre se stabilise, avec une transition pour H/R compris entre 0,5 et 1.

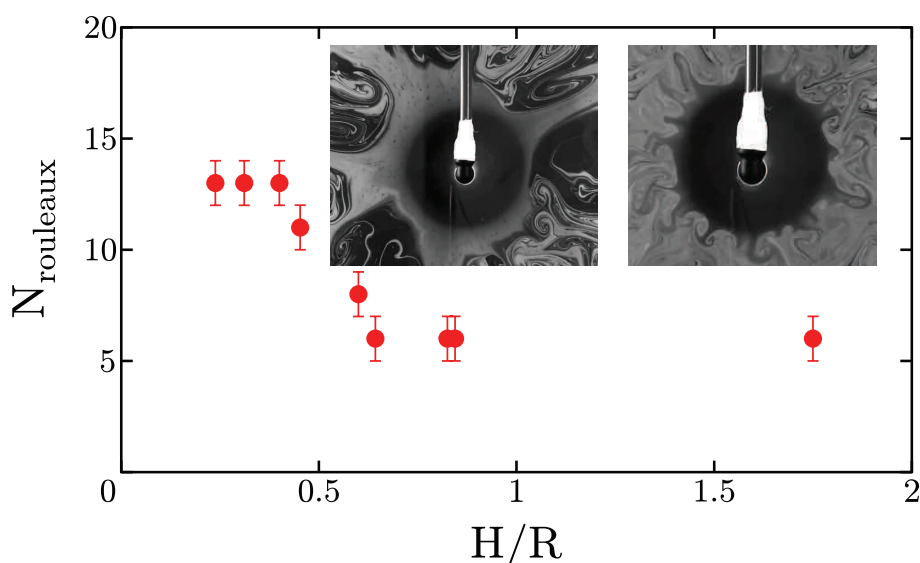


FIGURE 6.23 – Nombre de rouleaux en fonction du rapport H/R .

Nous traçons également sur la [figure 6.24](#) le nombre de champignons en fonction du rayon de la tache pour deux hauteurs d'eau différentes, mais dans le cas $H/R < 1$. Nous pouvons voir tout d'abord que le nombre de rouleaux augmente linéairement avec le rayon de la tache, impliquant une longueur d'onde constante pour une hauteur d'eau donnée, mais également que cette longueur d'onde augmente linéairement avec la hauteur d'eau. La taille de ces rouleaux est constante et légèrement inférieure à H .

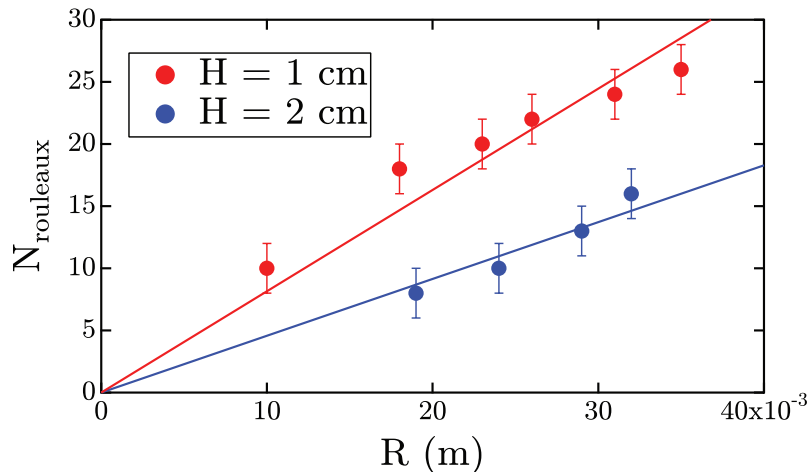


FIGURE 6.24 – Nombre de rouleaux en fonction du rayon de la tache, pour deux hauteurs d'eau.

6.3.2 Stabilité de la tache et des vortex

La hauteur d'eau et le rayon semblent être les 2 paramètres pertinents de l'expérience. Nous pouvons donc supposer que soit les tourbillons sont gouvernés purement et simplement par la hauteur d'eau disponible, soit les tores de recirculation en volume, qui sont eux aussi gouvernés par R et H , sont à l'origine de ces champignons.

Nous avons donc mené des expériences visant soit à modifier drastiquement la hauteur d'eau localement, soit à déstabiliser ces tores. Ainsi, la première expérience que nous avons menée consistait à disposer sous la tache un cylindre afin de créer une marche de hauteur d'eau. Si la tache est plus petite que l'anneau, tout se passe comme si nous étalions les tensioactifs sur une hauteur très faible, le nombre de vortex augmente mais la présence d'une hauteur d'eau plus grande à l'extérieur de la tache ne modifie en rien le comportement des recirculations. Si la tache est du même ordre de grandeur que le cylindre, ou bien plus grande que celui-ci, nous n'avons noté aucun changement de comportement dans le nombre de rouleaux, leur taille ou leur vitesse. Il semble donc que nous n'arrivions pas à déstabiliser les champignons de cette manière.

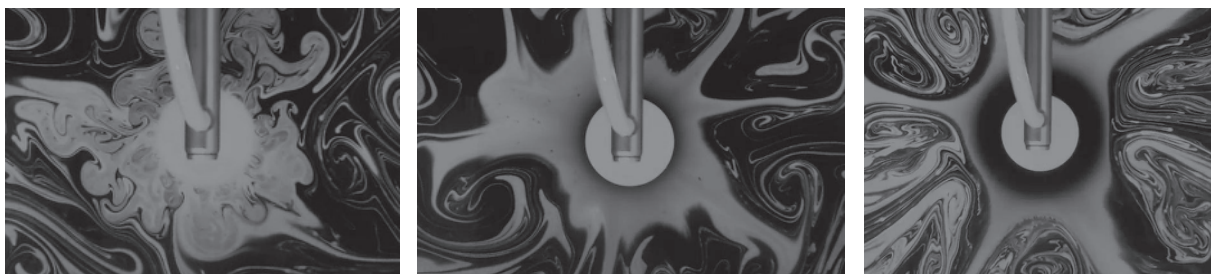


FIGURE 6.25 – Tentative de déstabilisation de la tache par un cylindre.

La deuxième expérience consistait à disposer sous la tache un anneau. Nous avons de la même manière testé les 3 configurations (tache plus grande, de même taille et plus petite que l'anneau) et nous n'avons encore une fois noté aucun changement dans la dynamique de l'écoulement. Les recirculations semblent donc très bien s'accommoder de la présence de l'anneau.

Enfin, nous avons tenté de destabiliser la tache en installant sous celle-ci des ailettes radiales. Quel que soit le nombre d'ailettes ou leur disposition, aucun changement n'a été observé. La seule réelle modification de comportement que nous avons pu observer se passait quand la hauteur d'eau au dessus des ailettes était très faibles. Des vortex se créent au niveau des ailettes, mais nous pensons que ces champignons ne sont pas les mêmes que ceux présents sans dispositif perturbant. En effet, ces recirculations ressemblent beaucoup plus à celles observées lorsque l'on met un bâton dans l'eau. On crée derrière l'ailette un sillage, et les tourbillons apparaissent uniquement à cause du retour de l'eau sur les bords. Il semble donc que de cette façon nous perturbions la couche limite visqueuse, mais il semblerait que ce ne soit pas l'effet que nous recherchions.

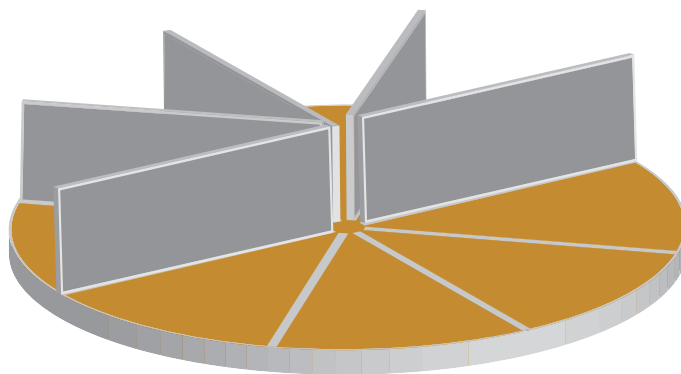


FIGURE 6.26 – Dispositif à ailettes.

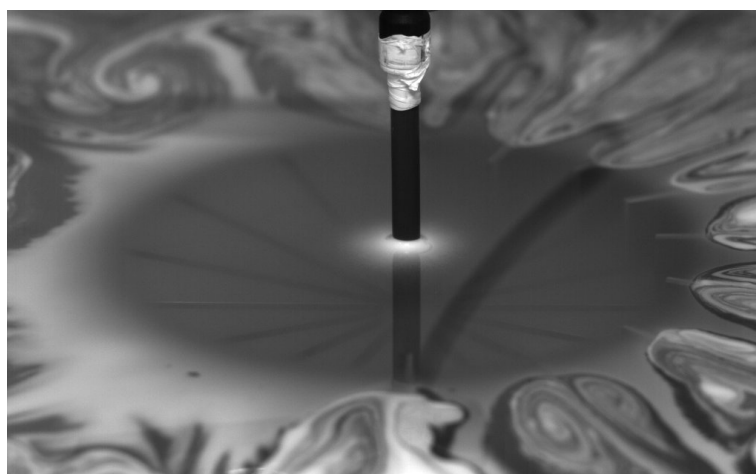


FIGURE 6.27 – Tentative de déstabilisation de la tache par des ailettes. Les ailettes ne sont présentes que sur la moitié droite de l'image.

6.3.3 Mécanismes possibles de formation des vortex

Nous avons pu voir au cours de ce chapitre 2 mécanismes possibles de formation des tourbillons. Le premier mécanisme que nous avons évoqué est la présence de ces tores contrarotatifs en périphérie de la tache. En effet, il est possible que l'eau soit entraînée par inertie dans le sens des r croissants en dehors de la tache, puis qu'elle rencontre cet écoulement plongeant et dans le sens des r décroissants, ce qui pourrait amener à la création de ces vortex. Cependant, nous n'avons jamais réussi à perturber ces tourbillons, ou en tout cas nous n'en avons jamais vu les effets, on ne peut donc pas conclure pour le moment sur la plausibilité de ce mécanisme.

Le deuxième mécanisme que nous avons évoqué est le profil vertical de l'interface. En effet, nous avons pu voir que dans la zone des tourbillons, l'eau n'est pas à son niveau de repos, et qu'en périphérie de la tache un front est présent. Ce front peut se destabiliser et amener à la création de ces champignons, un peu à la manière de Edmonstone *et al.* [54], même si le mécanisme n'est pas le même que celui de l'instabilité de digitation puisqu'il a été montré que cette instabilité nécessitait une hauteur d'eau faible et la présence d'une goutte de tensioactif venant impacter la surface. Malheureusement, ce front est tellement petit qu'il semble très difficile de venir le perturber manuellement, et quasiment impossible de venir le stabiliser, on ne peut donc pas conclure non plus sur ce mécanisme.

Un troisième scénario, qui n'est en fait que l'association des deux premiers, semble possible. Labousse et al. [100] ont montré que sous certaines conditions expérimentales, la chute d'un jet d'eau sur la surface de l'eau pouvait créer non seulement un ressaut hydraulique, mais également une bosse en périphérie de ce ressaut au fur et à mesure que l'épaisseur d'eau augmente (figure 6.28), si bien que la déformation principale n'est plus le ressaut mais cette surélévation du niveau d'eau. Cette bosse est due à la création d'un tore de vorticité secondaire en périphérie du tore principal qui ne peut exister que si la hauteur d'eau est suffisante. Les auteurs montrent également que la bosse peut se destabiliser et devenir polygonale.

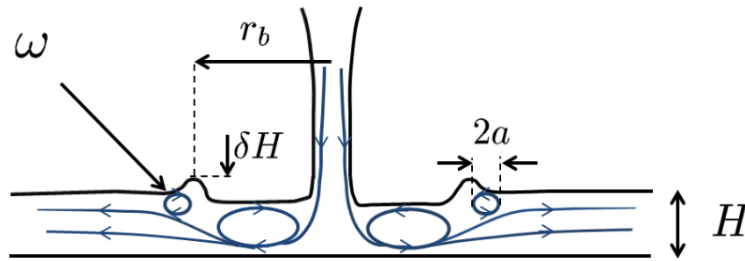


FIGURE 6.28 – Vortex toroïdal secondaire menant à la création d'une bosse en périphérie du ressaut. Source : [100].

Dans un papier en cours de publication, Labousse et al. [101] expliquent que la déstabilisation polygonale de la bosse vient en fait de la déstabilisation du vortex secondaire en volume, situé juste sous la bosse, par instabilité de Rayleigh-Plateau (figure 6.29). Il semble donc que ce mécanisme se rapproche beaucoup de notre instabilité hydrodynamique dans le sens où notre système présente une double recirculation toroïdale contrarotative, une bosse en périphérie de la tache, et une instabilité hydrodynamique menant à une polygonisation de la tache. Malgré cela, ces travaux restent en cours de développement et nous n'avons pas été capables pour l'instant de poursuivre l'étude plus en profondeur.

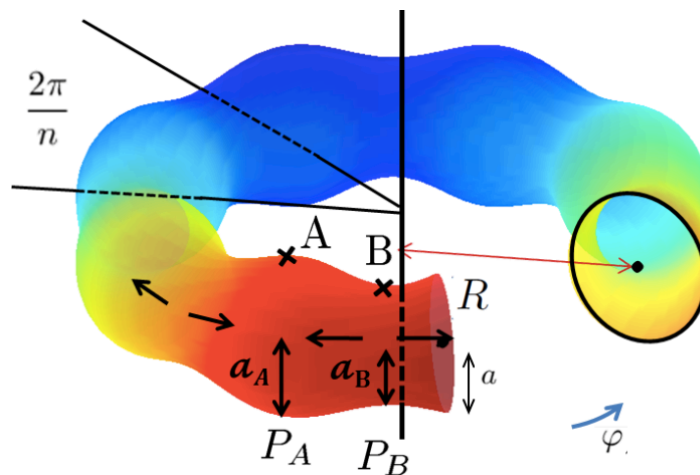


FIGURE 6.29 – Déstabilisation du tore secondaire *via* l'instabilité de Rayleigh-Plateau. Source : [101].

6.4 Fermeture du trou

Enfin, nous avons succinctement étudié la dynamique de fermeture de la tache lorsque l'on coupe le débit. Nous présentons sur la [figure 6.30](#) le rayon de la tache en fonction du temps.

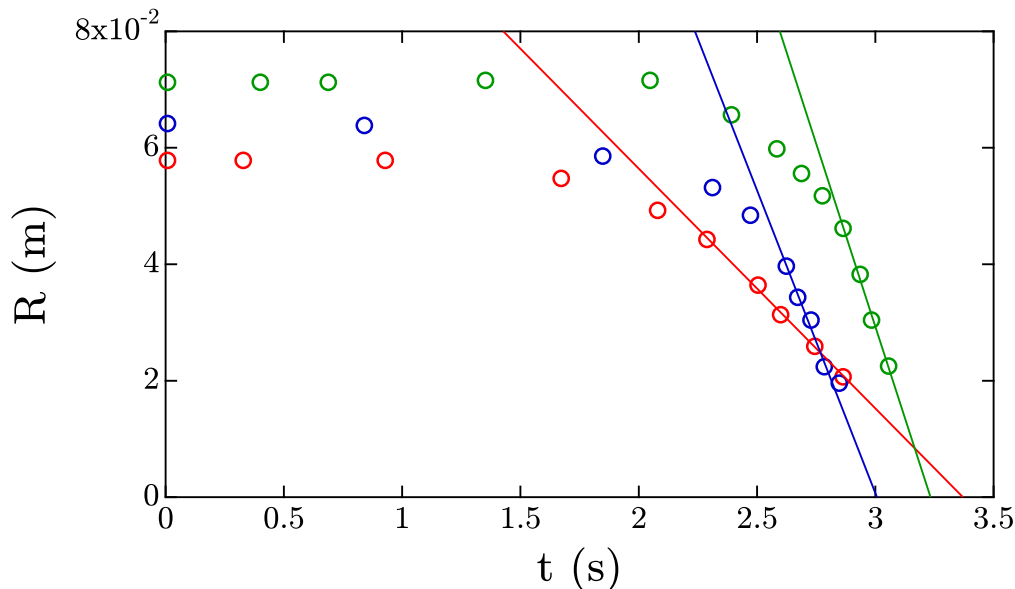


FIGURE 6.30 – Évolution du rayon de la tache au cours du temps lors de la phase de fermeture.

Quel que soit le rayon initial, les 3 courbes ci-dessus présentent une phase de fermeture à vitesse constante. Nous pouvons donc mesurer une vitesse caractéristique en fonction du rayon initial de la tache. Les résultats sont présentés sur la [figure 6.31](#).

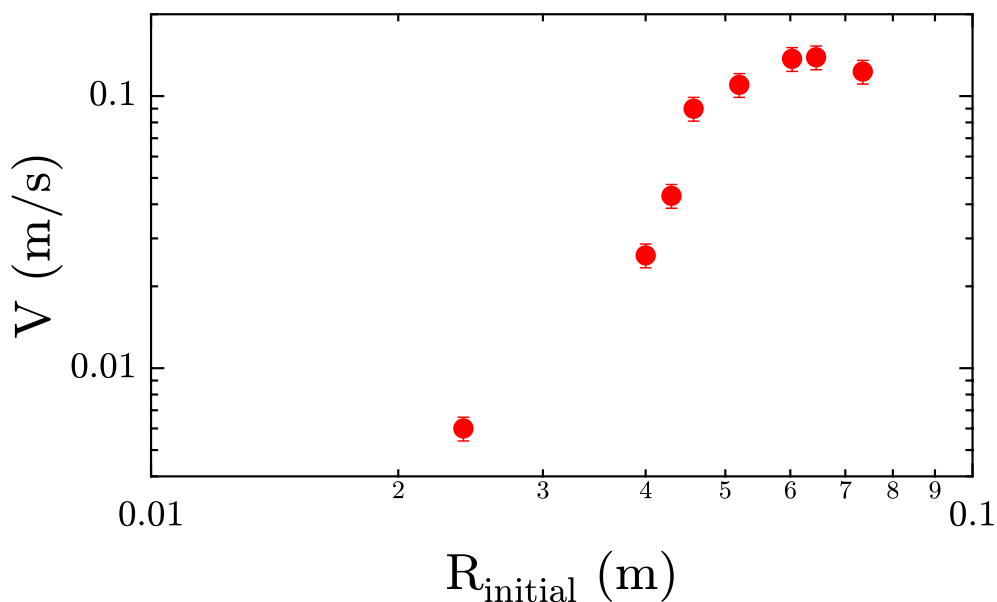


FIGURE 6.31 – Évolution de la vitesse de fermeture en fonction du rayon initial de la tache.

Nous pouvons voir que dans un premier temps, la vitesse de fermeture augmente avec le rayon initial du trou, puis celle-ci sature à une vitesse maximale de l'ordre de 0,1 m/s.

6.5 Conclusions et perspectives

Nous avons étudié au cours de cette partie une expérience d'étalement à débit contrôlé de tensioactifs solubles sur de l'eau. Nous avons montré que ces surfactants solubles s'évalent sur une distance finie menant à la création d'une tache de rayon constant dans le temps.

Après avoir expliqué pourquoi ce rayon avait tendance à s'effondrer au bout d'un temps relativement long, nous avons entrepris de vérifier une à une les dépendances du rayon et de la vitesse de l'écoulement dans la tache en fonction des différents paramètres de l'expérience, et ce dans 2 configurations géométriques. Nous avons pu montrer que les lois d'échelle prédites dans le chapitre 3 décrivaient très bien ces dépendances, et que les différents préfacteurs numériques concordaient parfaitement dans le cas d'une vérification globale des paramètres. Partant de ces résultats, nous avons montré que la mesure d'une CMC par notre méthode était possible et fonctionnait très bien, et ce même lorsque celle-ci ne varie pas de façon linéaire.

Nous avons discuté dans le chapitre 1 de la Rove Beetle, cet insecte se déplaçant à la surface de l'eau par effet Marangoni. Nous pouvons conclure de cette expérience que le tensioactif relargué par l'insecte est obligatoirement soluble dans l'eau. Tout d'abord, si ce n'était pas le cas, le marais finirait par être complètement couvert par les tensioactifs et le marcheur finirait par couler, ou en tout cas ne pourrait plus se déplacer par cette méthode. De plus, l'insecte est capable d'ajuster la taille de la goutte qu'il relâche en fonction de la distance sur laquelle il veut se déplacer, ce qui revient à ajuster le débit dans notre expérience. Nous avons également parlé du suminagashi, technique permettant de créer les papiers marbrés. Les tensioactifs utilisés doivent être insolubles, sinon la tache se refermerait une fois que tout le surfactant aurait diffusé dans l'eau, il serait donc impossible de créer ces ronds concentriques.

Afin de poursuivre notre étude de la tache, nous avons mesuré le profil de vitesse en volume et le profil vertical de l'interface. Nous avons montré qu'une double recirculation toroïdale contrarotative était située en périphérie de la tache, mais également que la tache se situait au fond d'une cuvette entourée par un creux suivi d'une bosse de très petites dimensions.

Enfin, nous avons tenté de comprendre l'instabilité hydrodynamique donnant naissance aux champignons entourant la tache. Malgré toutes nos tentatives de déstabilisation, nous n'avons jamais réussi à contrôler ou à supprimer complètement ces tourbillons, mis à part *via* les facteurs purement géométriques que sont le rayon de la tache et la hauteur d'eau. Une bonne piste semble être le mécanisme proposé par Labousse et al. de déstabilisation par instabilité de Rayleigh-Plateau du vortex principal de recirculation en volume.

De nombreuses choses restent à faire pour comprendre complètement ce phénomène. Tout d'abord une résolution complète des équations du système adimensionné, analytique et/ou numérique, permettrait de prédire complètement l'écoulement surfacique et volumique ainsi que la dynamique du transport des surfactants. De cette manière, nous serions peut-être en mesure d'apporter de nouveaux arguments théoriques concernant cette concentration caractéristique qui d'après l'expérience doit être égale à la CMC, ou à la limite de solubilité dans le cas des expériences de Suciú et al.

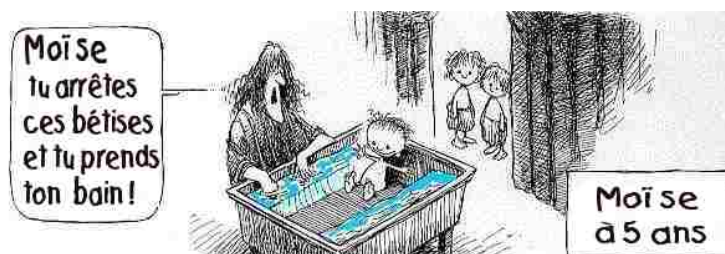
Il serait également intéressant de réussir à mesurer le profil radial de tension de surface (et peut-être même la vitesse) *via* par exemple un dispositif d'ondes capillaires. Ainsi, nous comprendrions mieux le transport des tensioactifs le long de la tache ainsi que leur diffusion en volume. Si les premiers résultats sont encourageants, de nombreux efforts restent à fournir afin de réussir à mesurer ce profil.

Enfin, une étude plus quantitative et détaillée du profil de vitesse en volume et du profil vertical de l'interface en fonction des différents paramètres de l'expérience permettrait de mieux comprendre comment naît cette instabilité hydrodynamique qui semble indifférente à toutes nos tentatives de déstabilisation. En s'inspirant des travaux de Labousse et al. nous serions alors peut-être en mesure de prédire le nombre de champignons présents autour de la tache.

Partie IV

Démouillage liquide-liquide

Dispositif expérimental et description du phénomène



Nous avons vu au chapitre précédent que les tensioactifs solubles déposés à l’interface eau/air s’étaient étalés sur une distance caractéristique finie. Qu’en est-il lorsque nous réalisons la même expérience à l’interface eau/huile ? Nous allons voir dans cette partie que les déformations verticales induites sont grandes et nous nous concentrerons sur leur étude.

Sommaire

7.1	Préparation de l’expérience	93
7.2	Description du phénomène	94
7.2.1	Un effet contre-intuitif	94
7.2.2	Démouillage de la couche d’huile : de la cloche au trou	95
7.3	Dispositifs de mesure	96

7.1 Préparation de l’expérience

L’expérience que nous allons mener dans cette partie consiste à étudier l’étalement de tensioactifs solubles déposés à une interface eau/huile. Contrairement à la partie précédente, l’expérience n’est pas réalisée en continu à débit contrôlé mais nous déposons une goutte de volume connu à l’interface.

Afin de réaliser cette expérience, nous utilisons une cuve de 25,5 cm de large sur 45,5 cm de long et 25 cm de haut. Celle-ci est précautionneusement nettoyée au liquide vaisselle et à l’éthanol puis rincée de nombreuses fois à l’eau ultra-pure. Nous remplissons ensuite la cuve avec plusieurs litres d’eau, de manière à former une couche liquide de plusieurs centimètres de haut.

Nous déposons ensuite à la surface de l’eau un volume d’huile contrôlé. Les caractéristiques des huiles utilisées sont résumées dans le [tableau 7.1](#). Nous voyons que les coefficients d’étalement sont positifs pour toutes ces huiles, celles-ci s’étalent donc spontanément sur l’eau et forment une couche uniforme. Dans les cas où l’huile mettait un peu de temps à s’étaler, nous avons aspiré la surface d’eau à l’aide d’une

pompe péristaltique afin d'accélérer le processus. L'épaisseur de cette couche est déterminée en divisant le volume d'huile versé par la surface disponible.

Nom	ρ (kg/m ³)	η (mPa.s)	$\gamma_{\text{huile/air}}$ (mN/m)	$\gamma_{\text{huile/eau}}$ (mN/m)	S (mN/m)
Huile de Tournesol	920	50	32	25	15
V10	930	10	19	47	6
Hexadecane	773	3	25	31	16

TABLE 7.1 – Huiles utilisées pour l'expérience.

Enfin, nous avons déposé à l'interface eau/huile une goutte de SDS, tensioactif soluble dans l'eau, de volume et de concentration allant de 5 à 30 fois la CMC. Cette goutte reste en suspend au dessus de l'interface pendant un court instant puis explose, libérant ainsi toutes les molécules de surfactant. Dans les cas où la goutte ne voulait pas se déverser, nous venions la percer à l'aide d'une pipette.

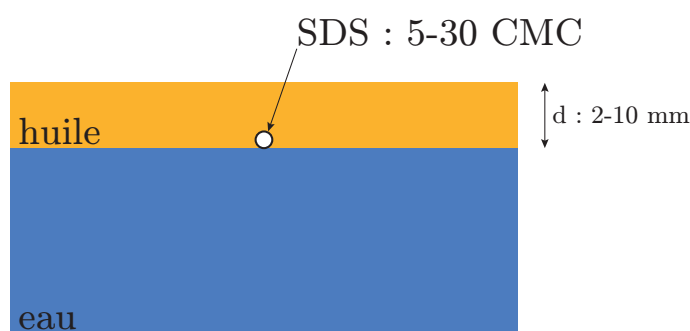


FIGURE 7.1 – Schéma de l'expérience.

7.2 Description du phénomène

7.2.1 Un effet contre-intuitif

Nous présentons sur la [figure 7.2](#) une vision schématisée de ce que nous pouvons observer lorsque la goutte de SDS se perce et libère les molécules à l'interface et sur la [figure 7.3](#) ce que nous pouvons observer en regardant de côté. Contre toute attente l'eau remonte pour former une cloche. Nous pouvons voir que cette cloche grandit sur environ 1,5 s pour atteindre sa taille maximale (ici 4,5 mm de haut et 3,3 cm de rayon), reste dans cet état stationnaire pendant environ 4,5 s, puis décroît jusqu'à affaissement complet sur environ 1,5 s.

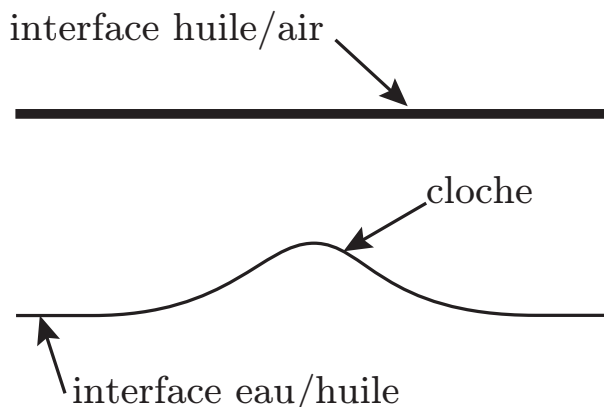


FIGURE 7.2 – Schéma de la cloche.

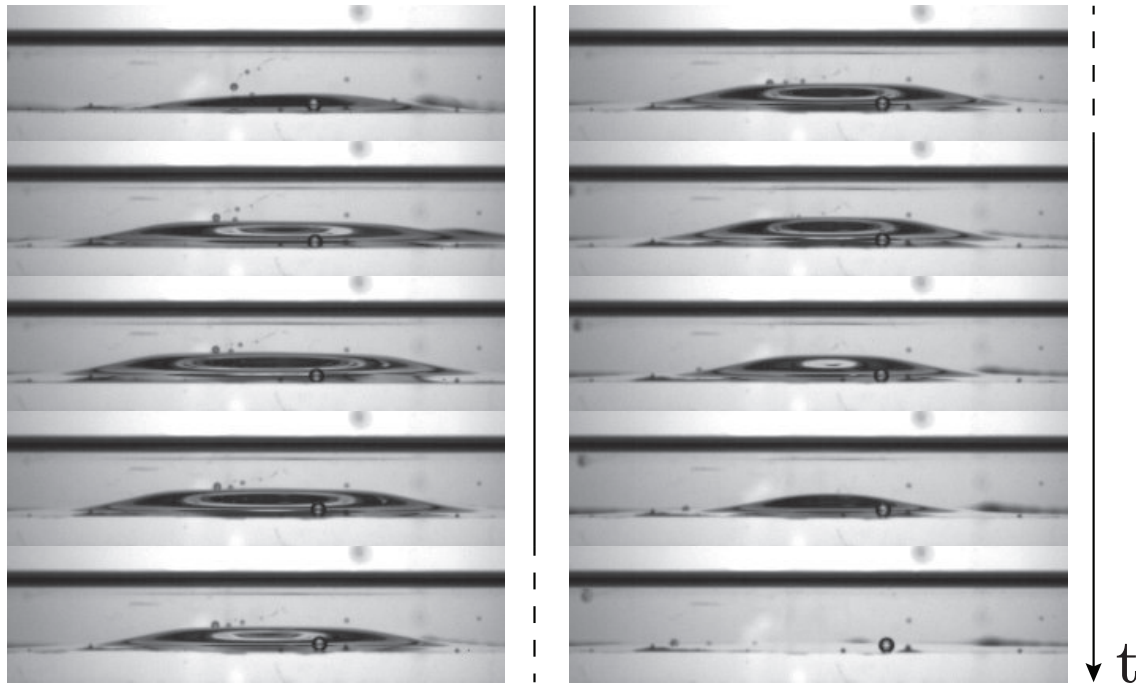


FIGURE 7.3 – Naissance, vie et mort de la cloche. L'intervalle de temps entre 2 images successives est $\Delta t = 800$ ms. Huile de tournesol, $d = 9,5$ mm, goutte de $20 \mu\text{L}$ à 15 CMC.

7.2.2 Démouillage de la couche d'huile : de la cloche au trou

La [figure 7.4](#) montre la croissance de cette cloche dans le cas d'une épaisseur d'huile plus faible ($d = 5$ mm). Nous pouvons voir que cette fois-ci, la cloche croît pendant $1,5$ s, perce l'interface huile/air, puis cesse de croître verticalement pour s'étendre horizontalement.

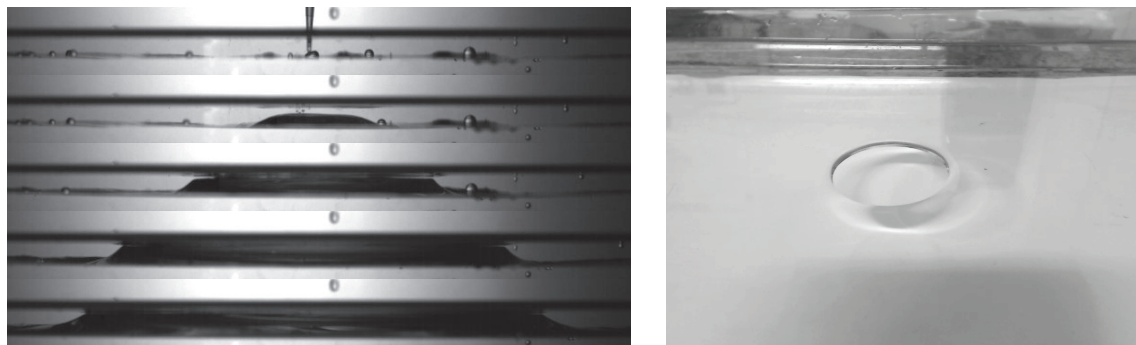


FIGURE 7.4 – À gauche : croissance de la cloche jusqu'à percer complètement la couche d'huile. Le temps se déroule de haut en bas, l'intervalle de temps entre 2 images successives est $\Delta t = 800$ ms. À droite : Trou de 2 cm de rayon créé dans la couche d'huile par la cloche. Huile de tournesol, $d = 5$ mm, goutte de $20 \mu\text{L}$ à 15 CMC.

La [figure 7.4](#) montre également le trou créé par la cloche (ici 2 cm de rayon). Toute l'huile initialement présente à la place du trou a été chassée vers l'extérieur et redistribuée sur la surface de la cuve, ne laissant que de l'eau au centre du cratère. La cuve est beaucoup plus grande que le trou, si bien que le niveau d'huile à l'extérieur de la crevasse ne montre pas d'augmentation significative, ou en tout cas pas mesurable.

Une observation plus en détail du trou montre que la topographie du cratère peut être représentée comme sur la [figure 7.5](#). Nous avons donc une ligne triple vérifiant la construction de Neumann présentée au cha-

pitre 1, et dont l'angle entre l'horizontale et l'interface huile/air semble être proche de 90° à la périphérie du trou. Cette crevasse peut rester en place pendant très longtemps (jusqu'à plusieurs dizaines d'heures), et semble se refermer d'autant plus vite que le niveau d'huile autour est élevé. De plus, une mesure de pression de surface dans le trou montre que même aux temps longs la pression est d'environ 25 mN/m .

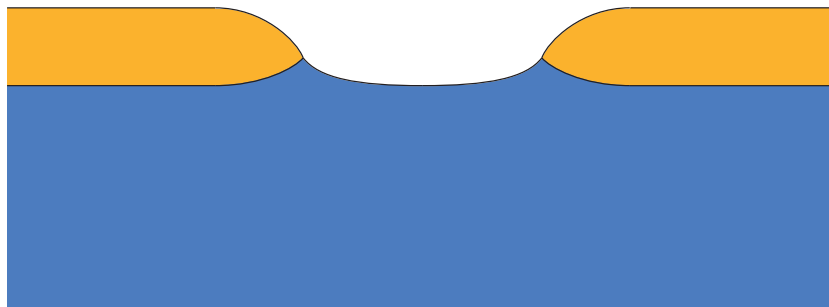


FIGURE 7.5 – Vision schématique de la topographie du cratère.

7.3 Dispositifs de mesure

Observations à la caméra rapide. Une fois remplie, la cuve est observée de côté. La caméra rapide, surmontée d'un objectif de 50 mm, est placée à l'horizontale au niveau de la couche d'huile, de telle manière à pouvoir observer à la fois l'interface eau/huile et l'interface huile/air. Un système éclairage Phlox/verre dépoli est placé en face de la caméra derrière la cuve afin de fournir une lumière uniforme, diffuse, suffisamment intense pour pouvoir bien faire ressortir les contrastes, mais suffisamment faible afin que la caméra ne sature pas. De cette manière, l'éclairage est suffisamment fort pour que l'on puisse fermer le diaphragme de l'objectif et ainsi gagner en profondeur de champ et pouvoir observer le phénomène quel que soit sa position dans la cuve. Le système est résumé sur la [figure 7.6](#).

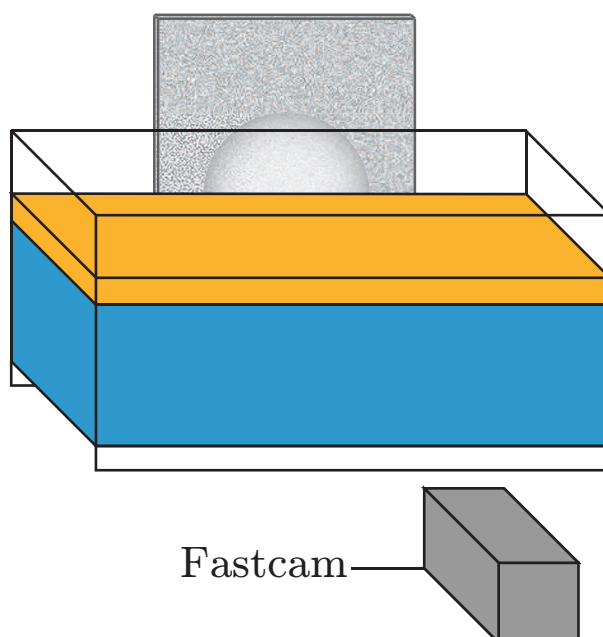


FIGURE 7.6 – Dispositif d'observation de côté à la caméra rapide.

Mesures sur le trou. Le cratère est observé du dessus, en vue de 3/4. Un fond blanc est disposé sous la cuve et l'éclairage utilisé est l'éclairage naturel. On filme le tout à l'aide d'une webcam. Enfin, on peut installer une balance de Wilhelmy dans le trou afin de mesurer la pression de surface au cours du temps.

Observation de l'écoulement volumique. Afin d'observer l'écoulement dans l'huile et dans l'eau, on utilise le même montage que décrit dans le chapitre 5. Des billes de verre creuses sont disposées dans l'huile et dans l'eau, on les éclaire avec une nappe laser verticale et on filme le tout à l'aide de la caméra rapide surmontée d'un objectif de 50 mm. Le film est ensuite analysé par PIV à l'aide du logiciel PIVLab.

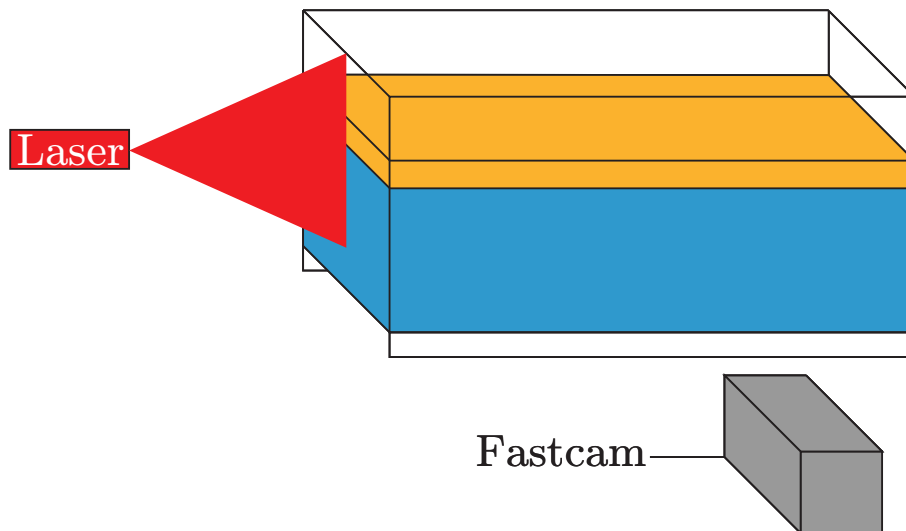


FIGURE 7.7 – Dispositif de PIV.

CHAPITRE 8

Résultats expérimentaux

Dans ce chapitre, nous étudions quantitativement les déformations verticales de l'interface induites par l'étalement. Après une courte étude de la phase de croissance de la cloche, nous comparons nos résultats sur la phase stationnaire aux prédictions théoriques du chapitre 4. Enfin, nous nous intéressons au trou formé et à ses caractéristiques.

Sommaire

8.1	Croissance de la cloche	99
8.2	Transition non-démouillage/démouillage	101
8.3	Profil radial de tension de surface	103
8.4	Étude du trou formé	104
8.4.1	Création du cratère	104
8.4.2	Taille finale du trou	106
8.4.3	Équilibre du trou	108
8.5	Conclusions et perspectives	110

8.1 Croissance de la cloche

Nous avons réalisé une série d'expériences où nous avons déposé une goutte de SDS de 20 μL à 15 CMC à une interface eau/huile de tournesol. Dans chaque expérience, nous mesurons le rayon et la hauteur de la cloche au cours du temps, uniquement dans la phase de croissance.

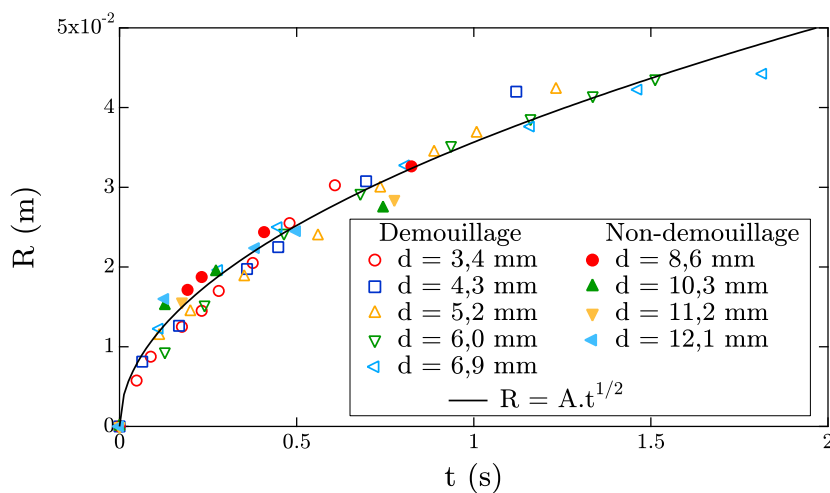


FIGURE 8.1 – Évolution du rayon au cours du temps. $V = 20 \mu\text{L}$ à 15 CMC, huile de tournesol.

La [figure 8.1](#) montre l'évolution du rayon au cours du temps. Nous pouvons voir que quelle que soit l'épaisseur d'huile, ainsi que le régime dans lequel nous nous trouvons (démouillage ou non-démouillage), le rayon croît de la même façon pour toutes les expériences en $t^{1/2}$.

Nous traçons également sur la [figure 8.2](#) l'évolution de la hauteur de la cloche en fonction du temps. Nous voyons que dans le régime de démouillage, toutes les hauteurs croissent de la même manière. Mais lorsque nous passons dans le régime de non-démouillage, la cloche va d'autant moins haut et vite que l'épaisseur d'huile augmente.

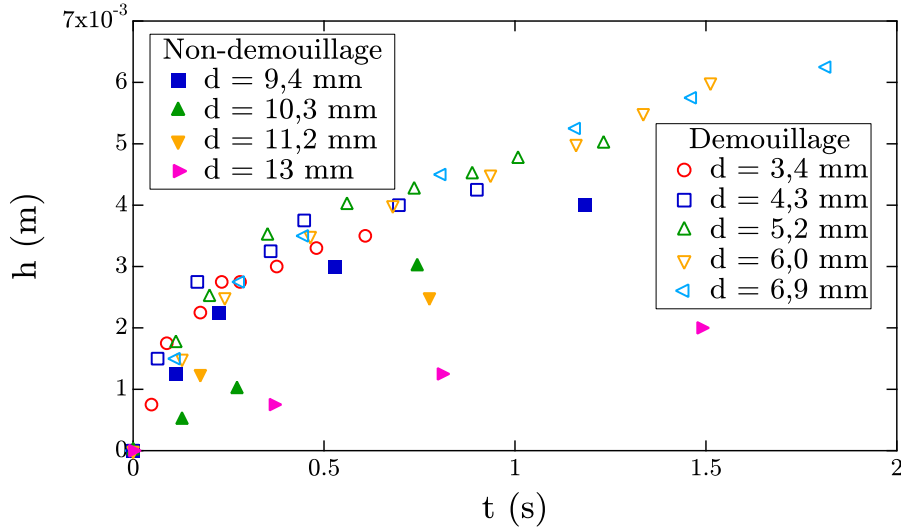


FIGURE 8.2 – Évolution de la hauteur au cours du temps. $V = 20 \mu\text{L}$ à 15 CMC, huile de tournesol.

Malgré cela, si nous renormalisons la hauteur de la cloche par sa hauteur maximale et que nous traçons cette grandeur en fonction du temps renormalisé par le temps nécessaire pour atteindre sa hauteur maximale, nous pouvons voir sur la [figure 8.3](#) que la croissance de la bosse est la même pour toutes les configurations, et se comporte encore une fois en $t^{1/2}$. Ceci nous laisse penser que la cloche croît quelle que soit le régime dans laquelle elle se trouve, et que si sa hauteur maximale atteignable s'avère supérieure à l'épaisseur d'huile, alors la bosse perce l'interface huile/air et le trou se forme.

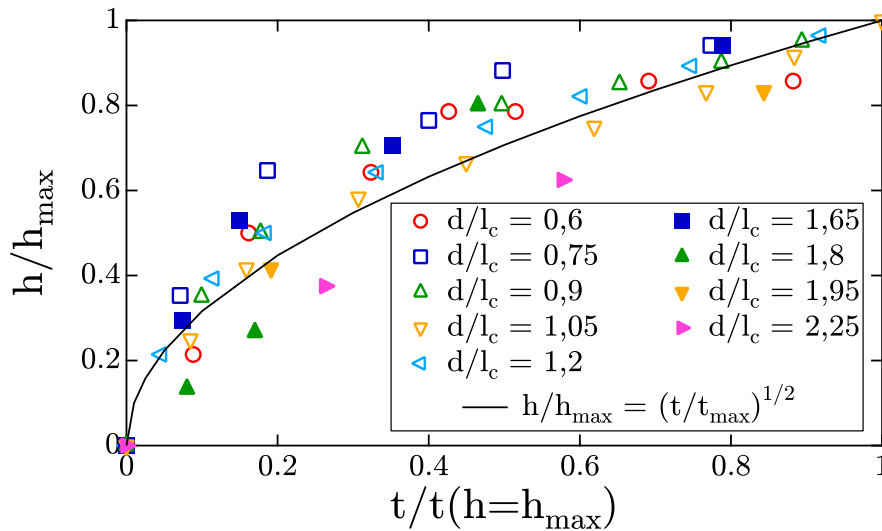


FIGURE 8.3 – Évolution de la hauteur renormalisée en fonction du temps renormalisé. $V = 20 \mu\text{L}$ à 15 CMC, huile de tournesol.

Le fait que le rayon et la hauteur croissent tous deux comme la racine du temps nous laisse supposer qu'il existe un rapport de proportionnalité constant entre ces 2 grandeurs. Nous traçons sur la [figure 8.4](#) l'évolution du rayon en fonction de la hauteur dans le cas où la bosse croît assez pour faire démouiller l'huile, et nous voyons que le rayon est en permanence égal à environ 7 fois la hauteur de la cloche.

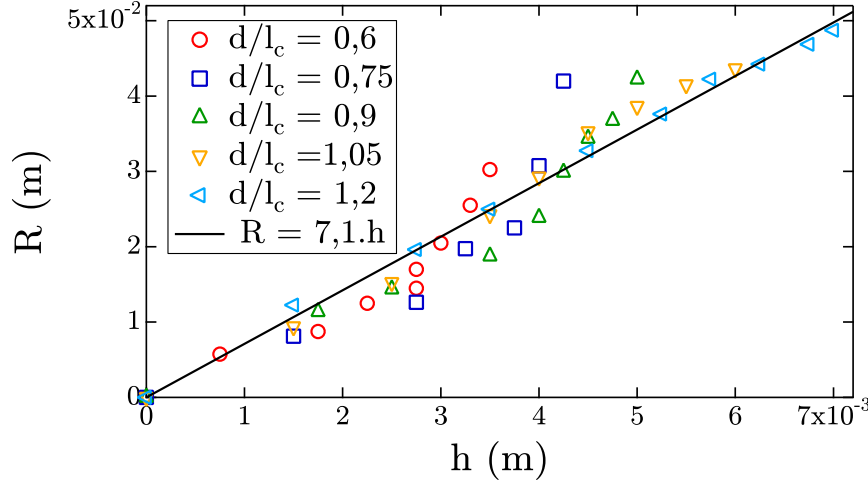


FIGURE 8.4 – Évolution du rayon de la bosse en fonction de sa hauteur dans le cas de non-démouillage. $V = 20 \mu\text{L}$ à 15 CMC, huile de tournesol.

8.2 Transition non-démouillage/démouillage

Nous avons prédit au chapitre 4 l'existence d'une valeur critique de l'épaisseur d'huile ([équation 4.27](#)). En dessous de cette valeur critique, la bosse perce l'interface huile/air et nous sommes en situation de démouillage. Au dessus, la cloche ne croît pas suffisamment et l'huile ne démouille jamais.

$$d_c = \sqrt{\frac{2\Delta\gamma}{\hat{\rho}g}} \quad (8.1)$$

Nous avons tenté de déterminer expérimentalement, pour les 3 huiles, cette valeur critique. Pour ce faire, nous avons réalisé un diagramme de phase dont les axes sont le nombre de molécules de SDS déposées, et l'épaisseur d'huile renormalisée par d_c . De manière systématique, nous avons déposé pour une épaisseur fixée un nombre de molécules croissant et nous avons reporté dans le diagramme de phase si l'huile démouillait ou non. Puis nous avons recommencé ce processus pour différentes épaisseurs.

Nous traçons sur la [figure 8.5](#) ce diagramme de phase pour les 3 huiles. Les points verts correspondent à une situation de démouillage tandis que les points rouges représentent les cas où la bosse ne croît pas suffisamment.

Nous pouvons remarquer 2 choses : tout d'abord, seule l'huile de tournesol semble vérifier nos prédictions (d/d_c compris entre 0,85 et 1,25). Les autres huiles arrêtent de démouiller plus tôt qu'elles ne le devraient théoriquement (d/d_c compris entre 0,88 et 0,98 pour la V10, et entre 0,55 et 0,75 pour l'hexadecane). Ceci est dû au fait que l'hexadecane et la V10 ne sont pas assez visqueuses. Nous ne pouvons ainsi pas négliger la contrainte visqueuse de l'eau dans les équations et donc découpler les écoulements, ce qui empêche tout simplement la résolution analytique du problème. Si nous conservons la contrainte de l'eau dans les calculs, l'[équation 4.27](#) devient, en loi d'échelle :

$$d_c = \sqrt{\frac{2}{\hat{\rho}g} \left(\Delta\gamma - \sqrt{\eta_w \rho_w R V_i^3} \right)} \quad (8.2)$$

Nous voyons donc que la prise en compte du terme visqueux de l'eau tend à diminuer le seuil de changement de régime, il semble donc cohérent que nous trouvions une transition d'autant plus précoce que l'huile est de moins en moins visqueuse.

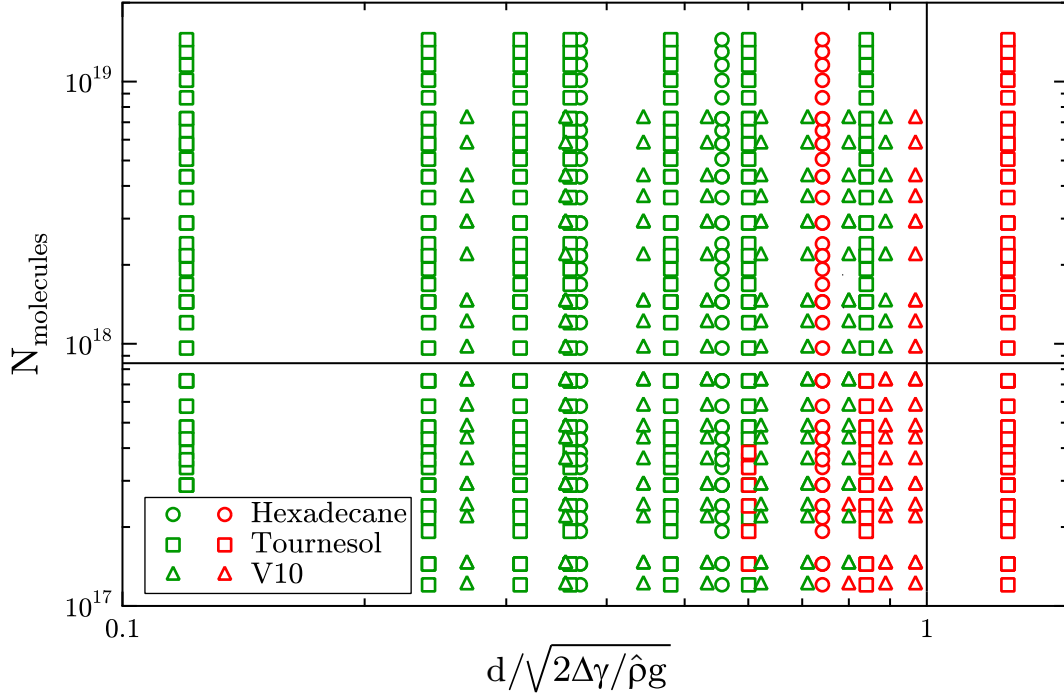


FIGURE 8.5 – Diagramme de phase pour les 3 huiles utilisées. En vert : démouillage. En rouge : non-démouillage.

Ensuite, nous pouvons voir que même pour l'huile de tournesol, il existe une gamme de nombres de molécules déposées où l'huile ne démouille pas contrairement à ce qui a été prédit (en dessous de la ligne horizontale). Nous attribuons ceci au fait que nous n'imposons pas le $\Delta\gamma$ maximal si nous déposons une quantité insuffisante de SDS. La bosse n'a donc pas le temps d'atteindre sa hauteur maximale et elle ne peut ainsi pas percer l'interface huile/air. Ainsi, dans toute la suite, nous nous placerons dans le cas où le $\Delta\gamma$ maximal est atteint.

Nous avons prédit dans le chapitre 4 non seulement la valeur du seuil de changement de régime, mais également la hauteur de la bosse en fonction de l'épaisseur d'huile dans le cas du non-démouillage (équation 4.26) :

$$h_{\max} = \frac{\hat{\rho}}{\Delta\rho} \left(d - \sqrt{d^2 - \frac{2\Delta\gamma}{\hat{\rho}g}} \right) \quad (8.3)$$

Ainsi, nous traçons sur la figure 8.6 la hauteur maximale de la cloche en fonction de l'épaisseur d'huile. Sur la partie gauche de la courbe, nous sommes dans le régime du démouillage, la hauteur maximale est donc d et les points sont alignés sur la droite noire d'équation $h_{\max} = d$. Sur la partie droite de la courbe, nous voyons que la hauteur maximale décroît effectivement quand d devient de plus en plus grand. La courbe noire correspond à l'équation équation 4.26, dans laquelle il n'y a aucun paramètre ajustable puisque nous connaissons toutes les grandeurs ou nous les avons mesurées. Nous voyons donc que cette courbe décrit parfaitement les points expérimentaux, nous avons bien saisi la Physique sous-jacente à cette expérience.

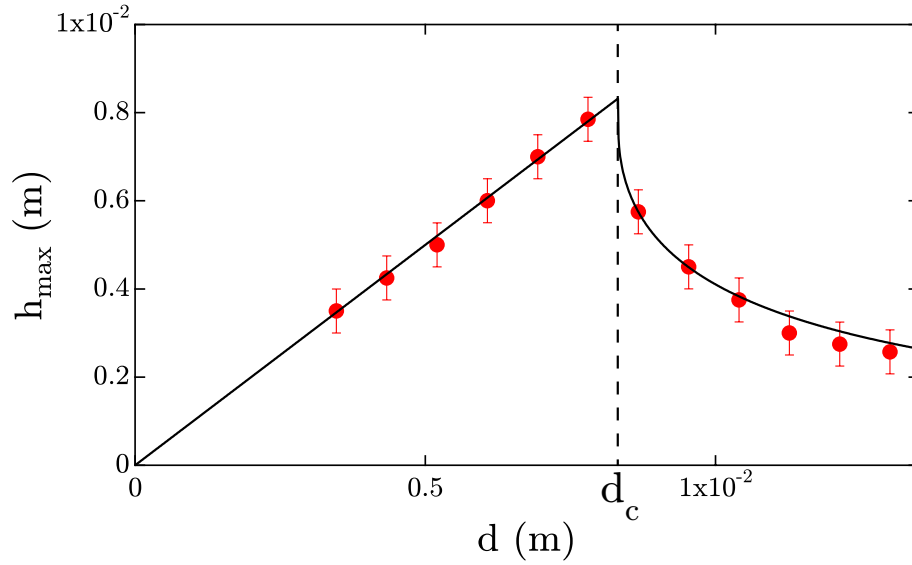


FIGURE 8.6 – Évolution de la hauteur maximale en fonction de l'épaisseur de la couche d'huile. $V = 20 \mu\text{L}$ à 15 CMC, huile de tournesol.

8.3 Profil radial de tension de surface

L'équation 4.25 nous montre que le profil de hauteur de l'interface eau/huile est directement relié au profil radial de tension de surface. En inversant cette relation, on trouve :

$$\gamma(r) = \gamma_\infty - \frac{\hat{\rho}g}{2} \left(d^2 - \left(d - \frac{\Delta\rho}{\hat{\rho}} h_2(r) \right)^2 \right) \quad (8.4)$$

Nous avons extrait le profil de la cloche d'une de nos expériences ($d = 8,7 \text{ mm}$, $20 \mu\text{L}$ à 15 CMC). Nous traçons sur la figure 8.7 ce profil, ainsi que son ajustement par une courbe de la forme :

$$h(x) = A \left(\tanh \left(\frac{x_0 + x}{\delta} \right) + \tanh \left(\frac{x_0 - x}{\delta} \right) \right) \quad (8.5)$$

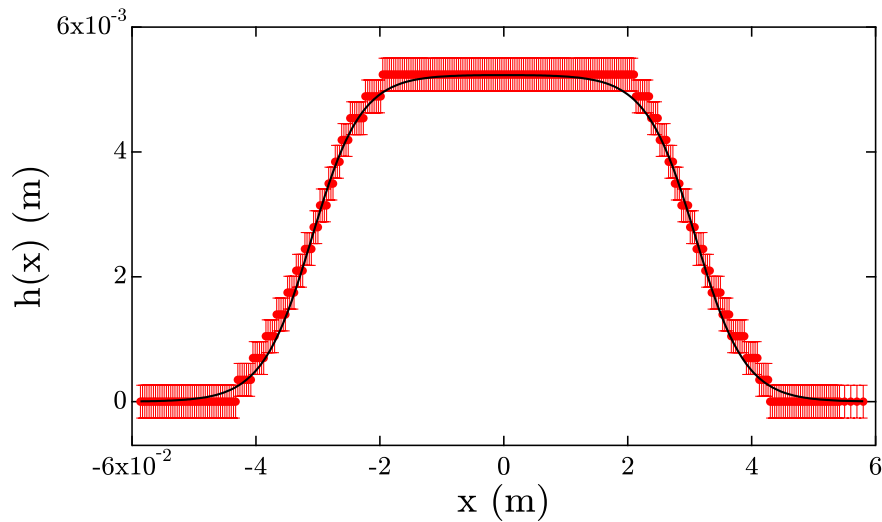


FIGURE 8.7 – Profil de la cloche. En rouge : points expérimentaux. En noir : ajustement du profil. $d = 8,7 \text{ mm}$, huile de tournesol.

En utilisant l'équation 8.4, nous traçons sur la figure 8.8 le profil radial de tension de surface. Nous voyons que d'après notre modèle la tension de surface au centre de la cloche vaut $1 \pm 0,6$ mN/m, à comparer à la valeur de la tension de surface huile/eau+SDS à la CMC qui vaut 1 mN/m. Nous pouvons en déduire que notre modèle nous permet de mesurer une tension de surface par mesure de déformation d'interface.

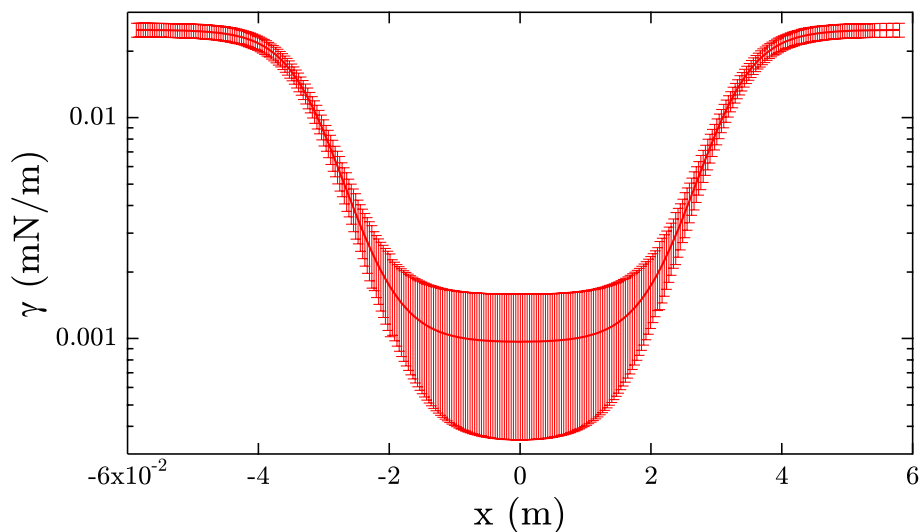


FIGURE 8.8 – Profil de tension de surface. $d = 8,7$ mm, $V = 20$ μ L à 15 CMC, huile de tournesol.

8.4 Étude du trou formé

8.4.1 Création du cratère

Une fois que la bosse a réussi à percer l'interface huile/air, le cratère se forme. Le trou grandit, oscille, ce qui peut l'amener à se déformer et adopter une forme de haricot, puis se stabilise à sa valeur d'équilibre comme le montre la séquence d'images de la figure 8.9.

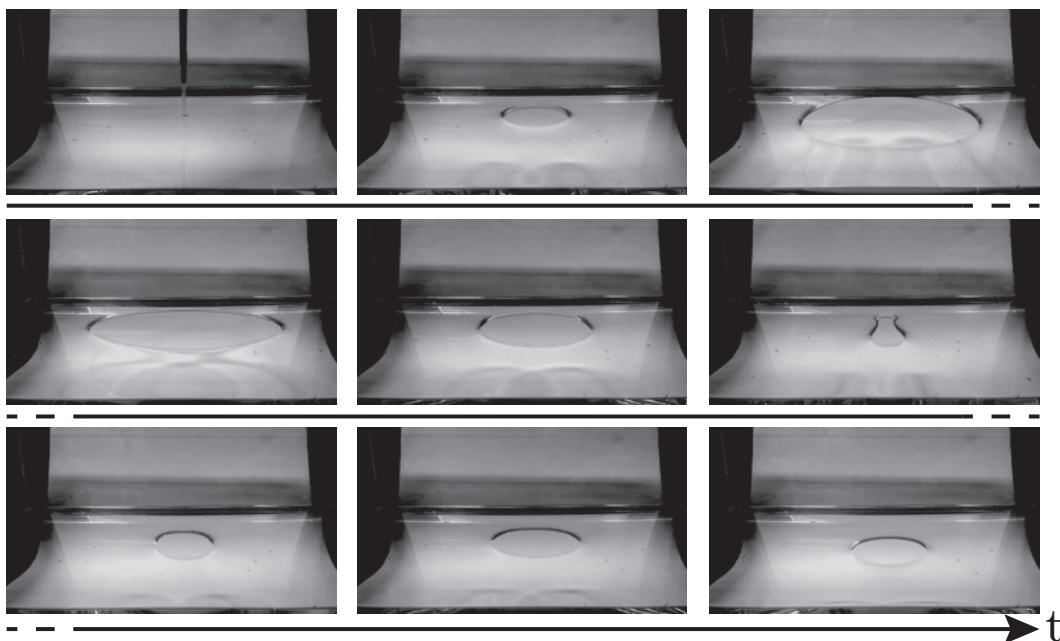


FIGURE 8.9 – Oscillations du trou avant d'atteindre sa taille d'équilibre. $d = 3,5$ mm, $V = 50$ μ L à 15 CMC, huile de tournesol.

Nous reportons sur la [figure 8.10](#) les variations du rayon au cours du temps. Nous pouvons voir qu'au cours de la première montée, le trou peut devenir très grand, de l'ordre de grandeur de la taille de la cuve. Ces variations de taille sont plutôt rapides (jusqu'à 5 cm/s), et le rayon atteint sa taille d'équilibre au bout d'une dizaine de secondes et d'environ 2 oscillations.

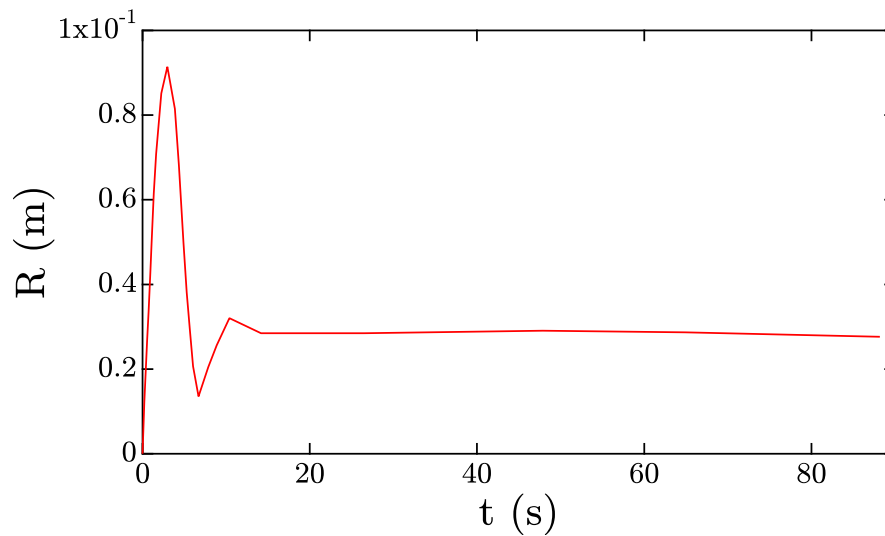


FIGURE 8.10 – Oscillations du trou avant d'atteindre sa taille d'équilibre. $d = 3,5$ mm, $V = 50$ μL à 15 CMC, huile de tournesol.

Nous traçons sur la [figure 8.11](#) un agrandissement de la première phase de croissance du trou. Cette croissance semble suivre une loi de puissance en $t^{6/7}$, ce qui correspondrait au comportement "substrat liquide" en régime visco-inertiel décrit par Wyart et al. [11].

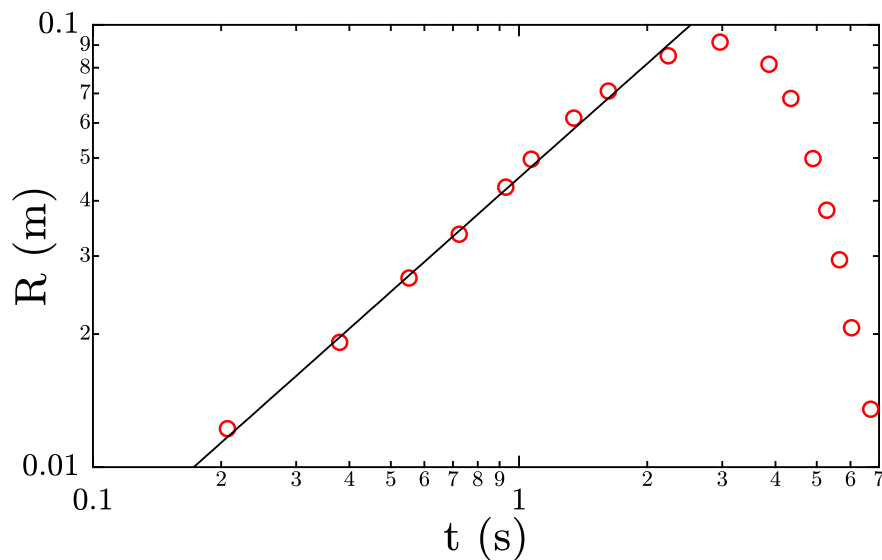


FIGURE 8.11 – Zoom sur la première phase de croissance du trou. La droite noire représente un ajustement en loi de puissance $6/7$. $d = 3,5$ mm, $V = 50$ μL à 15 CMC, huile de tournesol.

8.4.2 Taille finale du trou

Nous avons cherché à corréliser cette taille finale et les différents paramètres de l'expérience. Nous traçons sur la [figure 8.12](#) et la [figure 8.13](#) la valeur du rayon d'équilibre en fonction du nombre de molécules déposées et de l'épaisseur de la couche d'huile.

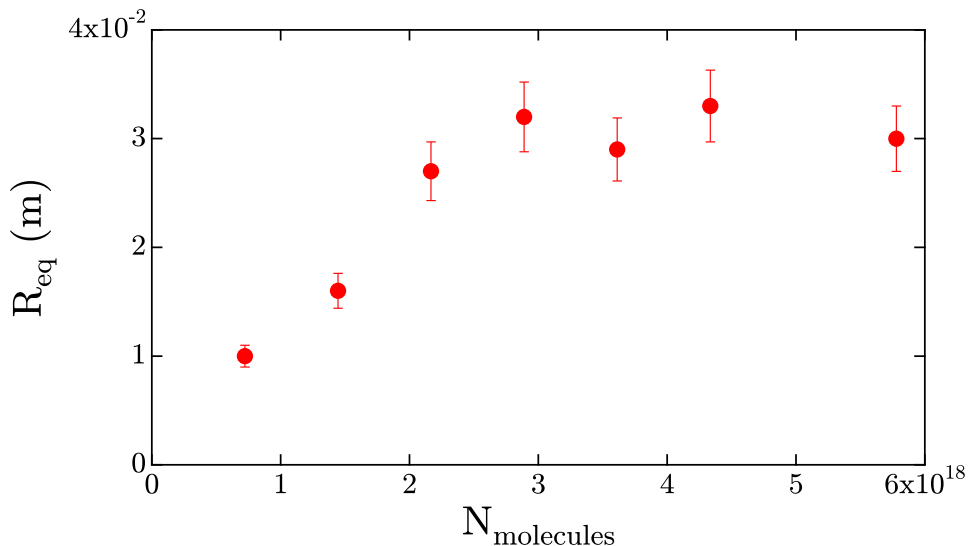


FIGURE 8.12 – Rayon d'équilibre en fonction du nombre de molécules de SDS déposées. $d = 3,5$ mm, huile de tournesol.

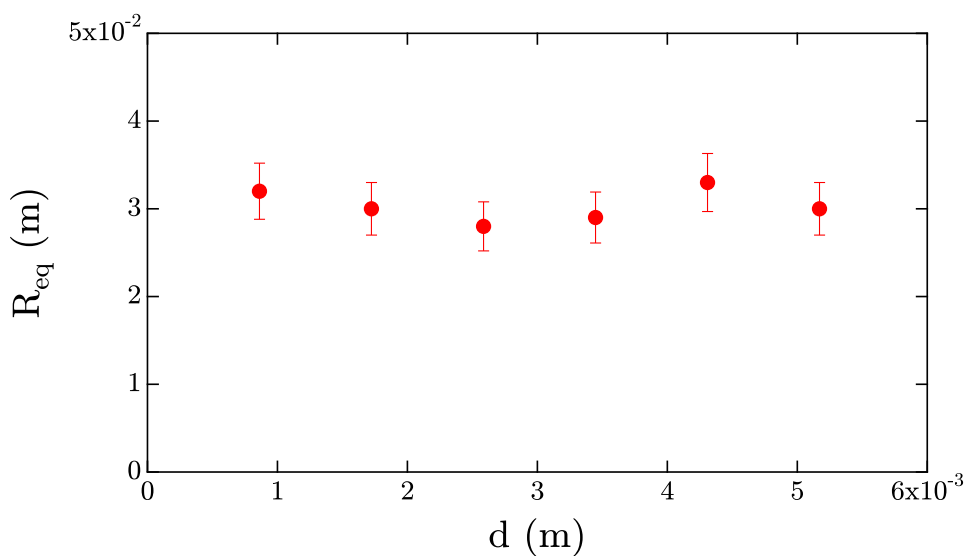


FIGURE 8.13 – Rayon d'équilibre en fonction de l'épaisseur de la couche d'huile. $V = 50 \mu\text{L}$ à 15 CMC, huile de tournesol.

Nous pouvons voir que passé un certain nombre de molécules déposées ($V = 20 \mu\text{L}$ à 15 CMC), le rayon d'équilibre ne dépend plus de ce paramètre. Nous pouvons également voir que la taille finale du trou ne dépend pas de l'épaisseur d'huile.

Nous avons évoqué dans le chapitre précédent qu'une fois le trou formé, celui-ci reste en place, mais que ceci n'est possible que si une quantité de tensioactifs insolubles restent à l'interface eau/air au centre du cratère. Plutôt que de vouloir purifier le SDS afin d'enlever tous les insolubles, nous avons pris le parti inverse, à savoir ajouter des surfactants insolubles afin de contrôler leur nombre.

Nous avons ainsi ajouté de l'acide myristique au SDS, et nous avons déposé une goutte de 20 μL à l'interface eau/huile. Nous traçons sur la [figure 8.14](#) l'évolution du rayon en fonction du pourcentage d'insolubles dans la goutte. Nous voyons que plus il y a d'insolubles, plus le trou est grand, ce qui confirme bien que le cratère existe grâce à ces molécules.

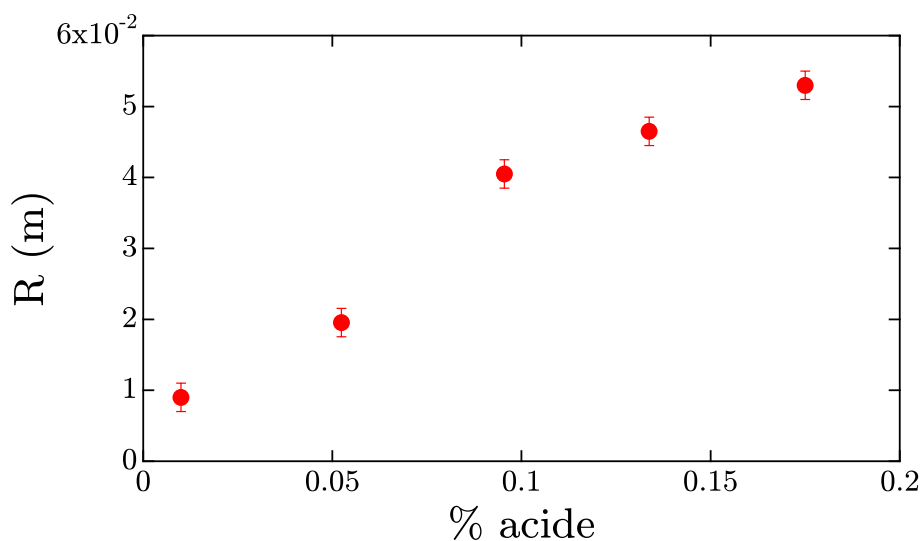


FIGURE 8.14 – Rayon en fonction du pourcentage d'insolubles.

Dans cette idée, nous traçons sur la [figure 8.15](#) la surface du trou en fonction du nombre total de molécules d'acide déposées. Nous voyons que la surface augmente bien linéairement avec ce nombre, mais la pente de cette droite vaut $1 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$, ce qui ne correspond évidemment pas à la réalité puisque même au seuil de collapse, une molécule d'acide myristique occupe environ 25 \AA^2 . Deux solutions à ce problème sont possibles : la première est que nous perdons des molécules d'acide, soit à l'interface eau/huile en dehors du trou, soit une partie de ces molécules collapse et part en volume malgré leur insolubilité. La deuxième solution est que la cuve que nous utilisons soit trop petite, c'est à dire que dans une cuve plus grande le trou continuerait à croître et la surface disponible serait donc bien plus importante.

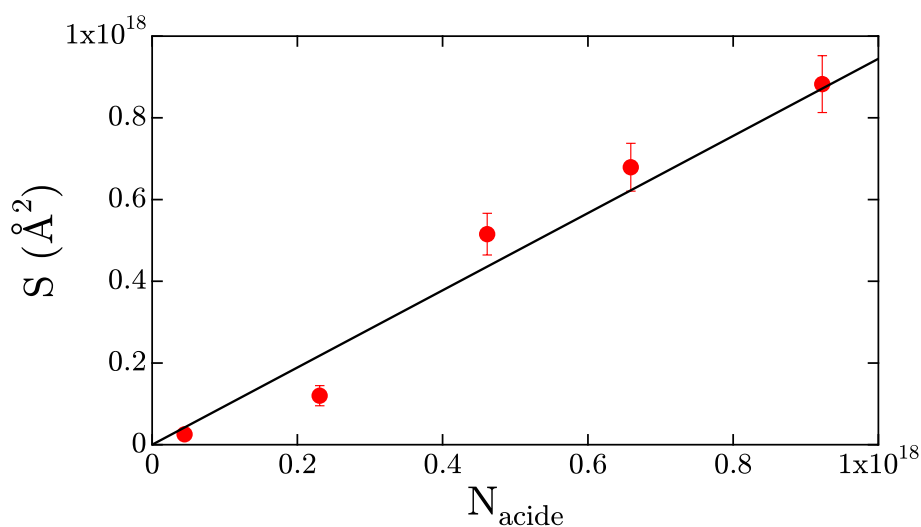


FIGURE 8.15 – Surface par molécule en fonction du nombre de molécules d'acide déposées.

8.4.3 Équilibre du trou

Nous nous sommes ensuite intéressés à la phase d'équilibre du trou. Ce trou peut exister seulement si le coefficient d'étalement S est négatif. Le SDS déposé peut abaisser suffisamment la tension de surface eau/air pour que celui-ci devienne inférieur à zéro, mais aux temps longs le SDS doit diffuser vers l'eau. Les seuls composés qui sont obligés de rester en surface et qui peuvent abaisser suffisamment la tension de surface eau/air pour maintenir ce trou sont les insolubles irrémédiablement présents dans le SDS. Nous avons tout d'abord essayé de déterminer l'angle θ_E entre l'interface eau/huile et l'interface huile/air.

L'équilibre des forces à la ligne triple dans le cas d'une construction de Neumann implique :

$$\cos \theta_E = \frac{\gamma_{\text{eau/air}}^2 - \gamma_{\text{huile/air}}^2 - \gamma_{\text{eau/huile}}^2}{2\gamma_{\text{eau/air}}\gamma_{\text{eau/huile}}} \quad (8.6)$$

Nous avons tracé en rouge sur la [figure 8.16](#) la valeur de $\cos \theta_E$ pour une pression à l'intérieur de la tache de 30 mN/m, ce qui est le maximum acceptable pour de l'acide myristique à la limite du collapse. Nous faisons apparaître en grisé les zones interdites pour le couple $(\cos \theta_E, \gamma_{\text{eau/huile}})$: le cosinus doit être compris entre -1 et 1, et la tension de surface doit être comprise entre la tension de surface eau/huile sans tensioactif et la tension de surface eau/huile à la CMC. Ceci réduit déjà significativement les valeurs possibles. Nous traçons également en bleu la courbe de $\cos \theta_E$ ne permettant pas de trouver un couple $(\cos \theta_E, \gamma_{\text{eau/huile}})$ acceptable. Ainsi, la pression à l'intérieur du trou ne peut pas être inférieure à 15 mN/m, il faut qu'il y ait des insolubles qui restent coincés dans le cratère, sans quoi celui-ci ne peut exister. Nous trouvons donc que θ_E appartient à l'intervalle $[0^\circ; 86^\circ]$ et que $\gamma_{\text{eau/huile}}$ appartient à l'intervalle $[10 \text{ mN/m}; 25 \text{ mN/m}]$. Nous savons d'ores et déjà que θ_E ne peut pas être nul puisque le trou existe, mais également en observant le trou qu'il ne peut pas être proche de zéro.

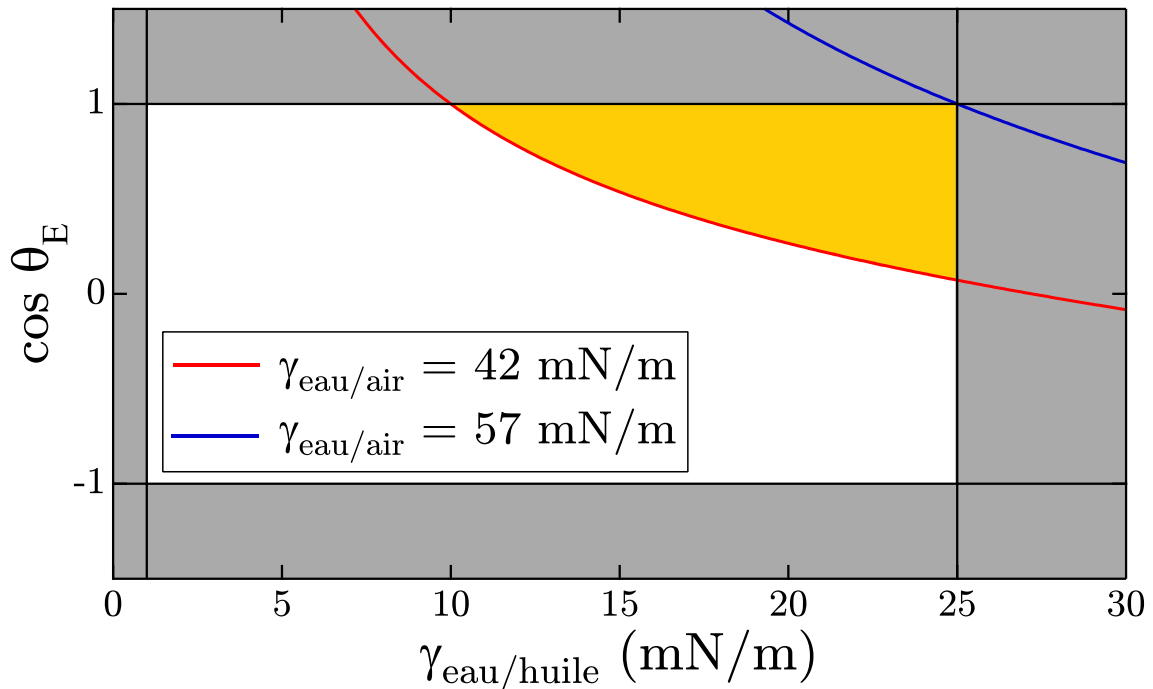


FIGURE 8.16 – Valeurs possibles de l'angle θ_E et de la tension de surface eau/huile.

Afin d'essayer de réduire encore ce domaine possible pour le couple $(\cos \theta_E, \gamma_{\text{eau/huile}})$, nous avons tenté de mesurer cet angle, ou plus précisément une borne inférieure de cet angle. Pour ce faire, nous avons créé le trou sous un microscope. À l'approche de la ligne triple, l'interface huile/air et eau/air sont tellement proches de la verticale que les rayons sont déviés et nous pouvons voir une bande noire. Nous avons mesuré la largeur de cette bande noire, puis par translation verticale de l'objectif de microscope, nous avons fait la mise au point sur l'interface eau/air et sur l'interface huile/air de chaque côté de la zone sombre et nous avons mesuré la distance entre ces 2 interfaces. De cette manière, nous pouvons voir sur la

figure 8.17 que nous pouvons en déduire une borne inférieure de l'angle θ entre l'horizontale et l'interface huile/air.

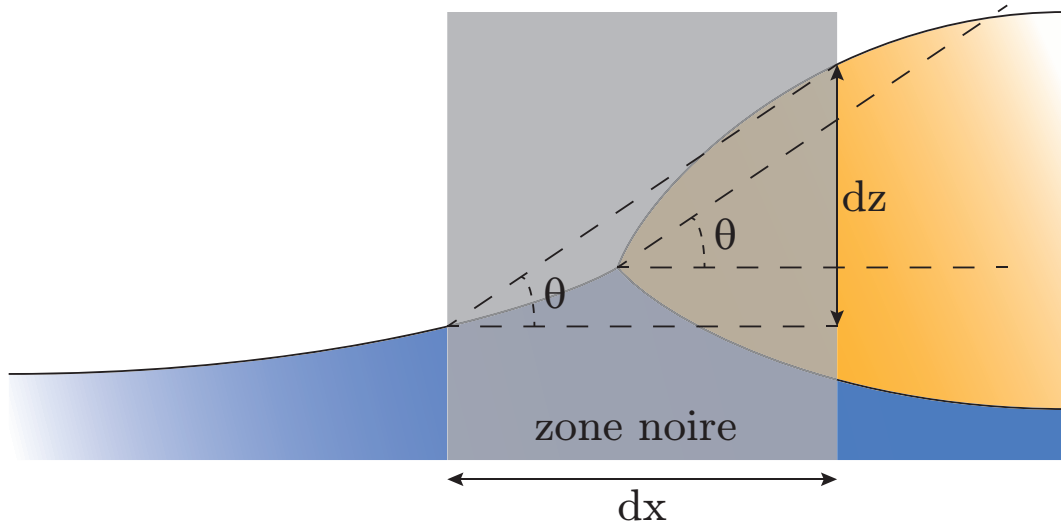


FIGURE 8.17 – Méthode d'estimation de l'angle entre l'interface huile/air et l'horizontale.

Les mesures nous ont donné une largeur de bande noire dx d'environ $150 \mu\text{m}$ et une différence d'altitude entre les deux interfaces dz d'environ 1 mm . Nous pouvons en déduire une estimation de l'angle θ :

$$\tan \theta = \frac{dz}{dx} \Rightarrow \theta \sim 80^\circ$$

Cette sous-estimation de l'angle θ nous permet d'estimer plus finement les valeurs possibles pour l'angle θ_E . En effet, θ est nécessairement inférieur à θ_E . Ainsi, $\cos \theta_E$ doit être inférieur au cosinus de θ , soit $\cos 80^\circ \sim 0,17$ (ligne en pointillés). Ceci réduit encore considérablement les valeurs possibles pour le couple $(\cos \theta_E, \gamma_{\text{eau}/\text{huile}})$. Nous trouvons donc que θ_E appartient à l'intervalle $[80^\circ; 86^\circ]$ et que $\gamma_{\text{eau}/\text{huile}}$ appartient à l'intervalle $[22 \text{ mN/m}; 25 \text{ mN/m}]$, il y a donc très peu de tensioactifs qui viennent se placer à l'interface eau/huile. Nous en déduisons également des bornes pour la tension de surface dans le trou, celle-ci doit être comprise en 42 et 44 mN/m.

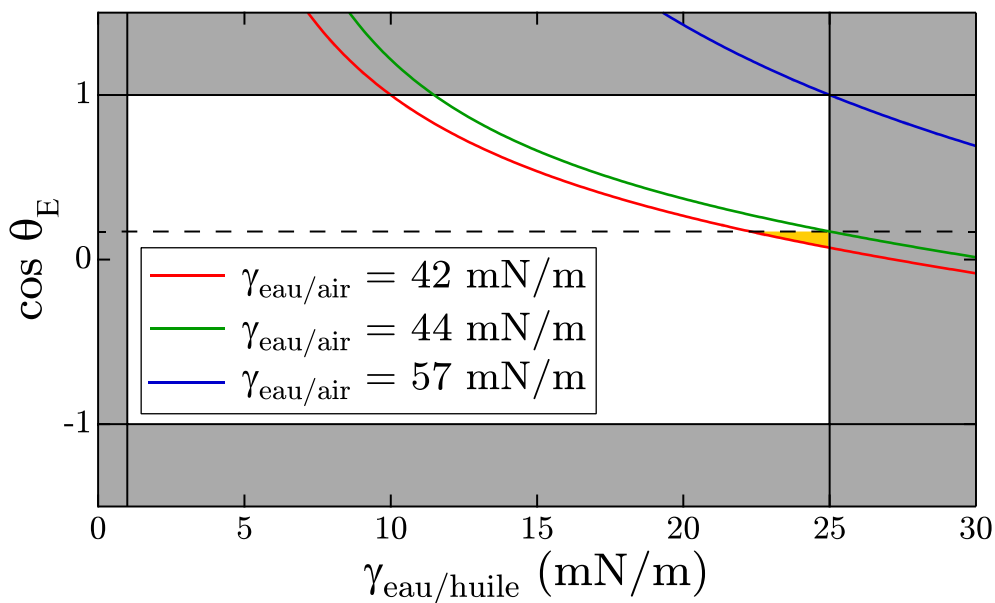


FIGURE 8.18 – Valeurs possibles de l'angle θ_E et de la tension de surface eau/huile.

Cependant, expérimentalement, la pression que nous mesurons dans le cratère est plutôt de l'ordre de 25 mN/m. Le domaine défini par l'équation 8.6 et celui défini par l'angle θ que nous venons d'estimer ne peuvent alors a priori pas coexister. Nous n'avons pas réussi à élucider ce problème, mais une piste serait que l'équilibre des forces à la ligne triple ne permet pas de définir de direction verticale, alors que la mesure de l'angle θ en impose forcément une. Dit autrement, les 3 forces restent à l'équilibre même si on tourne tout le système, alors que la mesure de l'angle θ change complètement en fonction de l'orientation du système, et cette incompatibilité peut peut-être expliquer cette incohérence.

Nous avons tenté d'étudier plus précisément ce profil d'interface par une autre méthode. Après la création du trou, nous avons disposé la cuve dans une caisse en polystyrène fermée que nous avons arrosée d'azote liquide. De cette manière, nous pensions pouvoir être en mesure de geler l'huile en position démouillée et ainsi étudier sa topographie. Malheureusement, mis à part l'eau, un liquide qui passe à l'état solide se rétracte, nous n'avons ainsi pas pu conserver l'huile sous sa forme démouillée. Une autre piste semble possible, nous y reviendrons dans les perspectives.

8.5 Conclusions et perspectives

Nous avons étudié au cours de cette partie le démouillage liquide/liquide induit par effet Marangoni. Nous avons montré que même si initialement les 2 fluides ont tendance à s'étaler l'un sur l'autre, il est possible de les faire démouiller en amenant des tensioactifs qui non-seulement induisent un écoulement Marangoni qui amène à la croissance d'une cloche qui va venir percer l'interface huile/air, mais également qui maintiennent ce trou en place en rendant négatif le coefficient d'étalement.

Nous avons montré que la cloche, que ce soit sa hauteur ou son rayon, croissent comme la racine du temps, et que cette évolution semble indépendante du régime (démouillage ou non-démouillage) dans lequel se trouve le système. Nous en avons déduit que la cloche croît, et si sa hauteur maximale se révèle être au minimum égale à l'épaisseur d'huile, alors elle démouille et amène à la création d'un trou. Nous avons également montré que cette hauteur maximale peut être prédite théoriquement, et que l'accord entre expérience et équations est excellent pour peu que l'huile soit suffisamment visqueuse.

Ces équations nous permettent également de directement relier le profil radial de tension de surface et le profil vertical de l'interface eau/huile. Ainsi, nous ouvrons la voie à une nouvelle méthode de mesure de tension interfaciale par profilométrie.

Nous avons également mis en relation la taille finale du trou et les insolubles présents dans la goutte déposée. En augmentant la quantité d'acide myristique, nous réussissons à faire grandir ce trou. Malheureusement, nous n'avons pas réussi à relier directement la surface du trou et la quantité d'insolubles.

Enfin, nous avons une première estimation des angles et des tensions de surface impliquées à la ligne triple *via* un raisonnement graphique et des mesures préliminaires de pression à l'intérieur du trou.

Si ces premiers résultats sont très encourageants, notre compréhension du phénomène reste incomplète. Il sera par exemple nécessaire de mesurer précisément le profil de la ligne triple. Pour cela, une piste semble prometteuse. Arnaud Saint-Jalmes de l'Institut de Physique de Rennes et Anne-Laure Fameau de l'INRA de Nantes ont développé une huile (en réalité une huile végétale mélangée à un alcool gras) qui gélifie en dessous d'une certaine température, et ce avec un changement de volume négligeable. Nous pouvons ajuster la composition de ce mélange afin que sa température de changement d'état soit comprise entre 15 et 20°. De cette manière, nous pourrions geler le trou en plaçant le système dans un bain de glace, et ainsi récupérer la couche d'huile et mesurer son profil.

Nous avons montré que les insolubles permettaient de maintenir le trou en place. Des résultats préliminaires montrent que nous pouvons faire refermer le cratère en augmentant le niveau d'huile autour du trou. En effet, en ajoutant de l'huile, nous finissons par dépasser l'épaisseur critique (1.13) d'une flaque liquide, et le seul moyen de diminuer cette hauteur est de refermer le trou. Ainsi, nous compressons de plus en plus les tensioactifs insolubles, et nous réalisons de cette manière une cuve de Langmuir circulaire et très peu onéreuse. Le seul soucis pour le moment est que pour que le trou existe, les insolubles doivent

apparemment déjà se situer à la limite du collapse, en les comprimant nous ne faisons donc que collapser la monocouche, mais des résultats préliminaires nous ont permis d'observer une phase solide à l'intérieur du trou, ce qui est encourageant pour la suite.

Enfin, nous souhaiterions coupler cette étude avec celle sur l'étalement de tensioactifs à débit contrôlé. Si nous arrivions à déposer ces tensioactifs à l'interface eau/huile, nous pourrions alors calculer le profil radial de tension de surface de la tache par mesure de la déformation de l'interface.

Cette étude représente, à notre connaissance, le premier cas de démouillage liquide/liquide induit par effet Marangoni sur des fluides normalement mouillants. Nous espérons que celle-ci intéressera la communauté scientifique et que de nouveaux résultats et applications pourront voir le jour.

Partie V

Gouttes auto-propulsées

Dispositif expérimental

Dans ce chapitre, nous déposons une goutte de tensioactif de la famille des Tritons à l'interface eau/air. Nous exposons dans un premier temps une des particularités des tensioactifs de cette famille, puis nous décrivons le phénomène d'auto-propulsion observé avec ces gouttes.

Sommaire

9.1 Pourquoi les Tritons ?	115
9.2 Dispositif expérimental	116
9.3 Description du phénomène	117

9.1 Pourquoi les Tritons ?

Les Tritons sont des tensioactifs non-ioniques, solubles dans l'eau, présentant une chaîne hydrophile d'oxyde de polyéthylène et un groupe 4-(1,1,3,3-tetraméthylbutyl)-phényl hydrophobe (figure 9.1), et une CMC proche des tensioactifs étudiés dans les parties précédentes. Ce sont donc des candidats idéaux pour étudier l'étalement à l'interface eau/air.

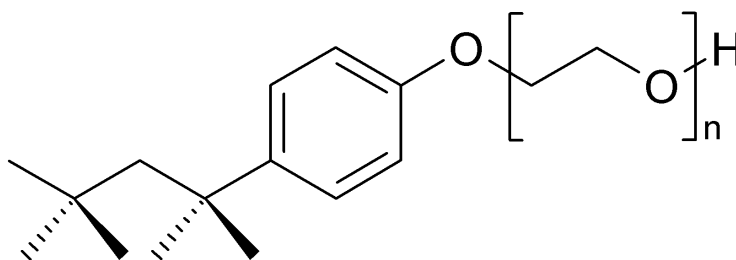


FIGURE 9.1 – Formule chimique de la famille des Tritons. Source : Wikimedia Commons.

La taille de la chaîne hydrophile varie d'un surfactant à l'autre et détermine son appellation. Trois exemples sont donnés dans le tableau 9.1. Le triton X-100, mis à part son utilisation en tant que détergent, sert par exemple en tant qu'ingrédient du vaccin contre la grippe ou en tant que solubilisateur de membranes plasmiques et nucléaires.

Composé	n	CMC (mmol/L)
X-100	9,5	0,3
X-102	12	0,4
X-114	7,5	0,2

TABLE 9.1 – Caractéristiques des différents Tritons. Source : [102].

Cette famille de tensioactifs est un peu particulière. La plupart des composés chimiques présentent des phases de plus en plus ordonnées au fur et à mesure qu'il sont de plus en plus concentrés. Mais la famille des Tritons déroge à cette règle en présentant une phase liquide à faible et forte concentration, et une phase cristal liquide aux environs d'une fraction massique de 50 % (figure 9.2).

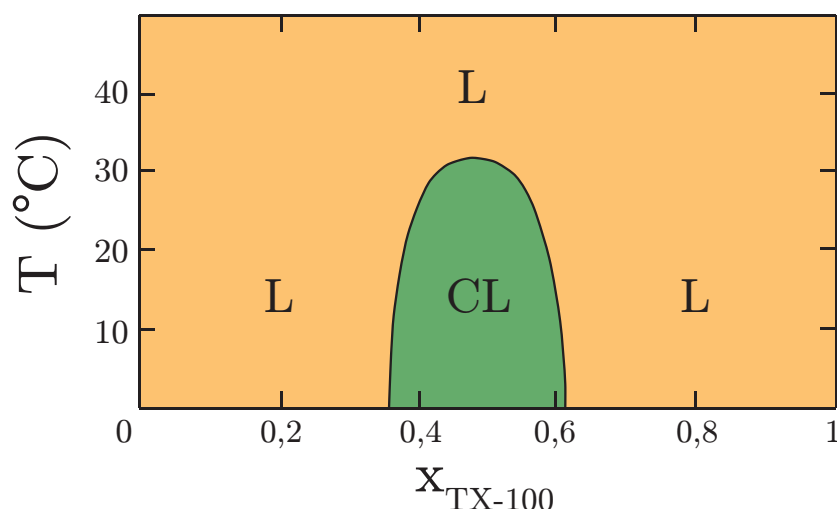


FIGURE 9.2 – Vision schématique du diagramme de phase du Triton X-100 en fonction de la température et de sa fraction massique. Source : [103].

À l'approche de la phase cristal liquide, le [tableau 9.2](#) montre que la viscosité de la solution aqueuse de triton augmente drastiquement. Le X-114 n'est pas présenté comme ayant une phase gel, nous pouvons cependant remarquer que la viscosité à 70 % est 2 ordres de grandeur au-dessus de toutes les autres viscosités. Enfin, nous voyons que lorsqu'on augmente la température la phase gel commence à disparaître et la viscosité n'augmente presque plus à l'approche des 50 %.

Triton	Température (°C)	Fraction massique dans l'eau				
		0,1	0,3	0,5	0,7	0,9
X-100	25	2	80	Gel	530	280
X-102		3	20	Gel	Gel	310
X-114		100	280	500	27000	320
X-100	50	3	40	110	100	80
X-102		3	9	Gel	110	80

TABLE 9.2 – Viscosité des solutions aqueuses de Tritons en mPa.s. Source : [102].

9.2 Dispositif expérimental

Dans cette partie, nous allons étudier l'étalement de gouttes de tensioactifs de la famille des Tritons à la surface de l'eau.

Pour ce faire, nous utilisons un réservoir en verre que nous nettoyons précautionneusement à l'eau et au liquide vaisselle, ainsi qu'à l'éthanol. Le réservoir est ensuite rincé de nombreuses fois à l'eau ultra-pure, puis rempli avec environ 2 litres de la même eau. Nous disposons sous le réservoir une feuille électroluminescente de la même taille que le réservoir qui va nous permettre d'obtenir un éclairage uniforme sans faire chauffer l'eau du bain, et nous filmons en vue du dessus à l'aide d'une webcam.

Le dispositif de goutte pendante présent au laboratoire permet de créer des gouttes de volume contrôlé au bout d'une seringue. Nous utilisons ainsi cet appareil pour préparer la goutte de Triton, mélangée à un colorant alimentaire non-tensioactif. De cette manière, les contrastes ressortent mieux et il est bien plus aisé de suivre la goutte. Celle-ci est ensuite déposée délicatement à la surface du bain.

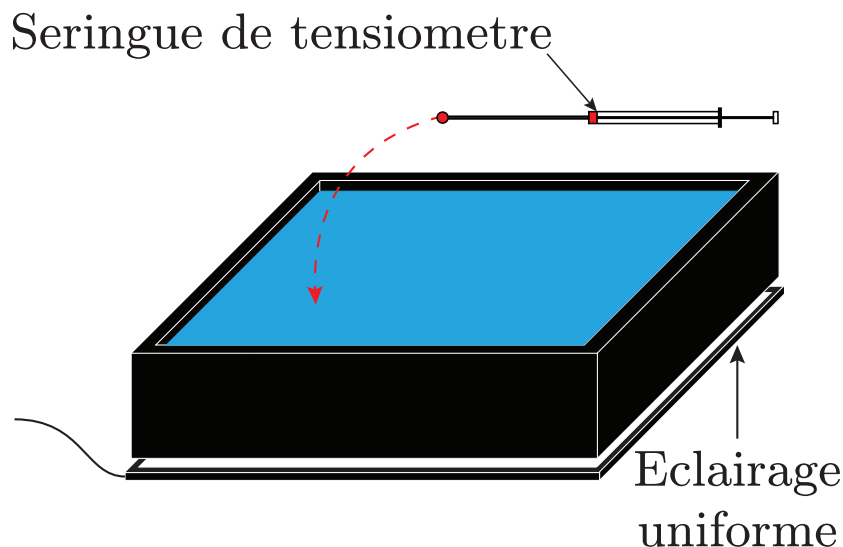
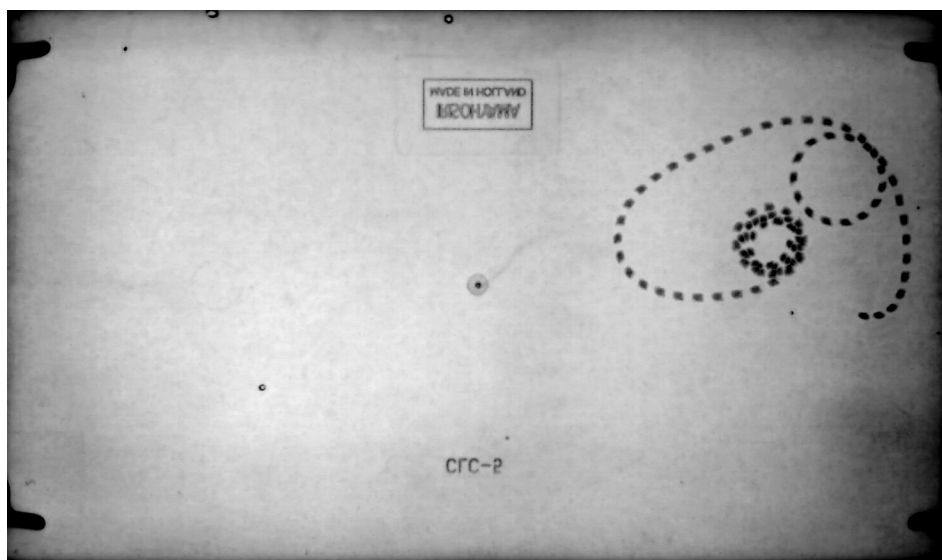


FIGURE 9.3 – Dispositif expérimental.

9.3 Description du phénomène

Nous montrons sur la [figure 9.4](#) ce que nous pouvons observer. Dès son arrivée à la surface de l'eau, la goutte de Triton se met à se déplacer toute seule, adoptant une trajectoire erratique et complètement imprévisible, alternant entre lignes droites et spirales sans raisons apparentes. Celle-ci peut ainsi vivre jusqu'à plusieurs dizaines de minutes. De plus, cette goutte flotte alors que sa densité est supérieure à celle de l'eau.

FIGURE 9.4 – Trajectoire d'une goutte de 1 μL de Triton X-100 pendant 3,4 secondes. La taille horizontale réelle de la zone observée est 25 cm.

Cette goutte se déplace grâce à un gradient de tension de surface créé par elle-même. Lorsqu'elle flotte, le Triton s'étale isotropiquement à la surface par le même mécanisme que celui décrit précédemment. Mais si par hasard la symétrie est brisée à un moment pour une quelconque raison, alors la goutte se déplace et ne revient jamais à l'équilibre. En effet, lorsque la goutte se déplace, l'écoulement ramène les tensioactifs éjectés devant à l'arrière, et le gradient Marangoni est alors toujours présent, et toujours dans le même sens. Nous retrouvons ainsi la même idée que celle décrite par Matsui et al. et Courbin et al. [82, 83] et dont nous avons parlé dans l'état de l'art.

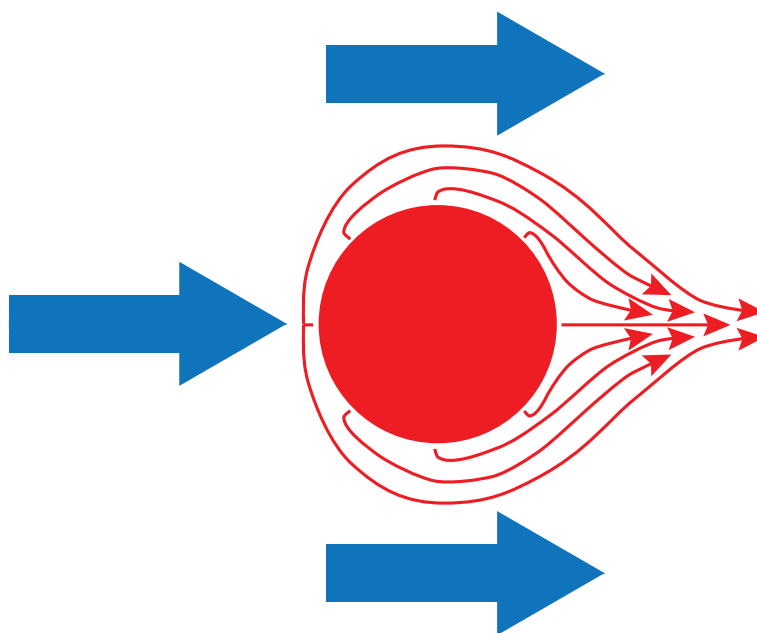


FIGURE 9.5 – Trajectoire des tensioactifs vue dans le référentiel de la goutte.

La seule différence ici est que le MOF (cf chapitre 2) peut se déplacer pendant longtemps car dans son sillage le peptide recristallise et perd sa tensioactivité, alors que dans notre cas la goutte peut se déplacer pendant longtemps et repasser plusieurs fois par le même endroit car le triton est soluble dans l'eau et celui adsorbé à la surface finit donc par se dissoudre dans le volume. Si ce mécanisme permet d'expliquer une translation en ligne droite de la goutte, il ne permet pas d'expliquer les multiples rotations et autres spirales que nous avons pu observer.

Lorsque nous le plongeons dans l'eau, le Triton forme le cristal liquide que nous avons décrit précédemment, et celui-ci a l'aspect d'un gel (figure 9.6). La goutte adopte alors des formes très inhabituelles. Deux configurations sont ainsi possibles : soit la goutte est complètement gélifiée, soit une coque de gel se forme au niveau de l'interface triton/eau et l'intérieur de la goutte reste liquide.

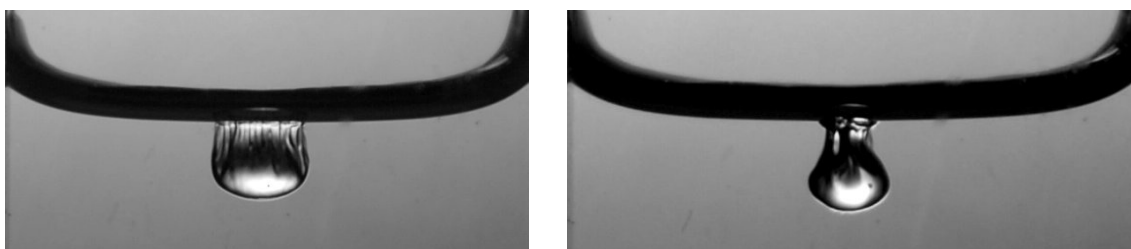


FIGURE 9.6 – Goutte de Triton X-100 flottant à la surface de l'eau.

Dans la suite, nous allons tout d'abord nous intéresser à la structure microscopique de la goutte et à cette phase cristal liquide qui se voit à l'oeil nu. Nous en déduirons la configuration dans laquelle se trouve le triton lors de ses déplacements à la surface de l'eau, et pourquoi cette goutte peut flotter. Puis nous allons étudier le déplacement de la goutte *via* sa trajectoire ou son temps de vie.

CHAPITRE 10

Résultats expérimentaux

Dans ce chapitre, nous étudions la goutte et sa trajectoire. Nous nous penchons en premier lieu sur la structure microscopique de la goutte, puis nous menons une analyse avancée des trajectoires observées.

Sommaire

10.1 Structure de la goutte	119
10.2 Analyse avancée des trajectoires	123
10.3 Vitesse de la goutte	124
10.4 Mesures complémentaires	125
10.5 Conclusions et perspectives	126

10.1 Structure de la goutte

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à la structure microscopique de la goutte. Dans un premier temps, nous avons tenté de caractériser la phase cristal liquide décrite par la littérature [103]. Pour ce faire, nous avons mis entre 2 lames de microscope une goutte d'eau et une goutte de triton X-100. Par capillarité, ces 2 gouttes s'infiltrèrent peu à peu dans l'interstice puis arrivèrent en contact et se mélangèrent. Il s'établit alors un gradient de concentration entre les 2 lames et nous pouvons de cette manière observer le diagramme de phase du mélange eau/triton, de l'eau pure au triton pur.

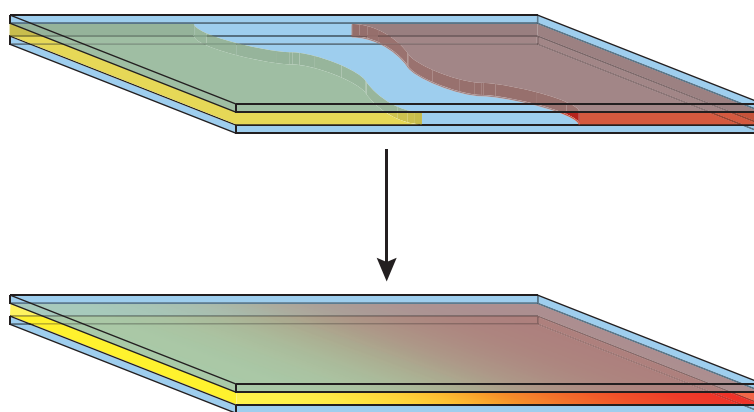


FIGURE 10.1 – Mélange de deux composés entre 2 lames de microscope.

Nous plaçons ensuite l'échantillon sous microscope polarisant et nous observons en détail la zone de mélange entre les deux composés. Les images obtenues sont présentées sur la [figure 10.2](#).

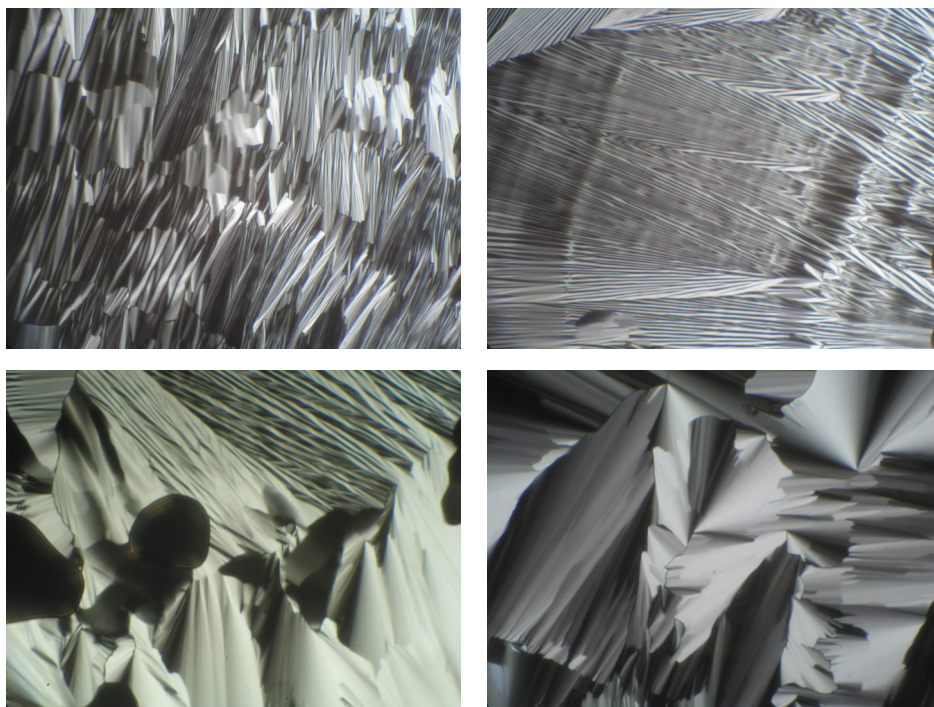


FIGURE 10.2 – Observation sous microscope polarisant de la zone de mélange entre l'eau et le triton X-100.

Nous pouvons voir que la zone de transition présente un motif caractéristique d'une phase smectique, ce qui pour des tensioactifs ne peut correspondre qu'à une phase colonnaire hexagonale ou à une phase lamellaire. Afin de trancher définitivement sur cette question, nous avons mené des expériences de diffraction des rayons X sur ce même échantillon. Nous présentons sur la [figure 10.3](#) les courbes de diffraction obtenues.

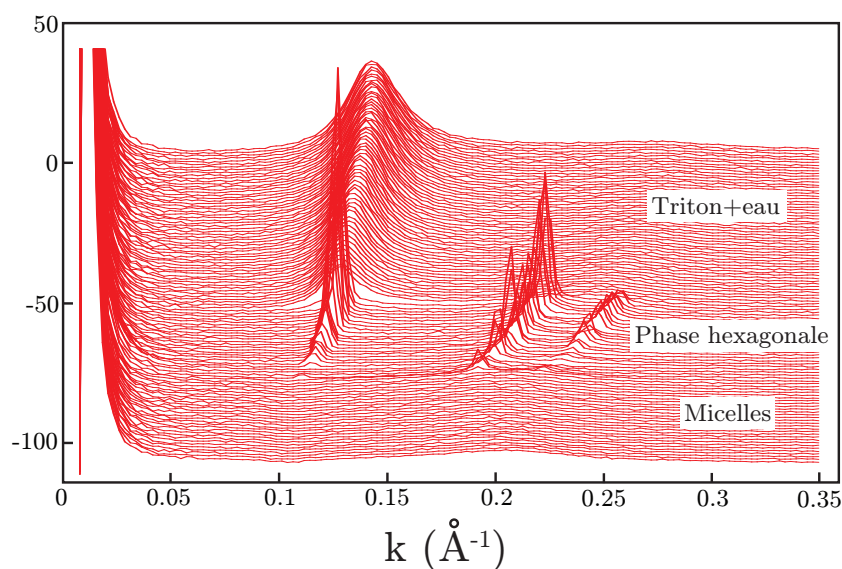


FIGURE 10.3 – Diffraction des rayons X par un contact entre eau et triton pur.

Nous pouvons voir sur cette figure les différentes figures de diffraction le long de l'échantillon. Ainsi, chaque courbe correspond à une position dans la cellule de mélange et donc à une fraction massique de triton X-100 (entre 25 et 75 %). Nous retrouvons bien les 3 zones que nous avons pu observer sous la lame de microscope. Du côté de l'eau, le triton est très hydraté et nous retrouvons une phase micellaire classique. Du côté du triton, un seul pic de diffraction est présent correspondant à une distance ca-

ractéristique de 40-50 Å, ce qui pourrait être le signe caractéristique d'une phase éponge. Enfin, entre les 2, nous observons 3 pics de diffraction. Ceux-ci sont espacés régulièrement, et si l'on note k_1 la valeur du nombre d'onde pour le premier pic, alors le deuxième se situe en $k_1\sqrt{3}$ et le troisième en $2k_1$. Cet arrangement des pics est caractéristique d'une phase colonnaire hexagonale comme nous le montrons en annexe C.

Les molécules de triton forment donc des micelles cylindriques, mettant en commun au centre de la colonne leurs queues hydrophobes et exposant au milieu environnant leur tête hydrophile, et le centre de ces cylindres forme un réseau hexagonal. Au cours de la traversée du diagramme de phase dans le sens de l'hydratation croissante du triton, nous pouvons voir que les pics se déplacent dans le sens des nombres d'onde décroissants. Ceci correspond à un gonflement des phases colonnaires par hydratation, la distance inter-cylindre passe ainsi de 56 à 66 Å, soit 17 % de gonflement.

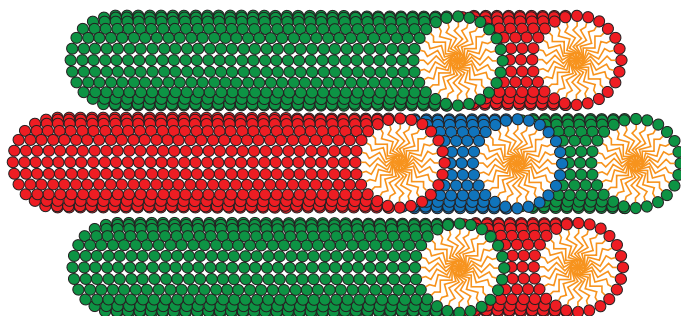


FIGURE 10.4 – Schéma d'une phase colonnaire hexagonale.

Nous pouvons pousser plus loin l'analyse en analysant verticalement à l'aide d'un faisceau de rayon X l'interface entre la goutte et l'eau du bain. Nous déposons ainsi une goutte de triton X-100 dans un eppendorf, et nous venons faire un scan tous les 50 µm sur une distance de 2 mm. Le faisceau mesure 80 µm. La figure 10.5 montre les clichés obtenus.

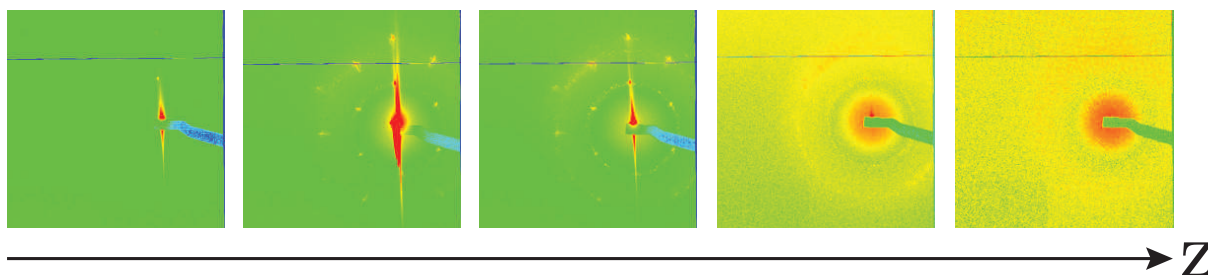


FIGURE 10.5 – Succession de clichés RX obtenus par scan vertical d'une interface eau/triton X-100. La goutte se situe en surface, à haute altitude.

L'analyse des clichés nous donne les résultats suivants :

- **1^{ère} photo** : on se situe du côté de l'eau et la figure de diffraction montre la présence de micelles,
- **2^{ème} photo** : le faisceau scan le liquide juste en dessous de la surface,
- **3^{ème} photo** : on se situe sur l'interface, le cliché de diffraction montre la présence d'une symétrie hexagonale *via* un axe C6 orienté,
- **4^{ème} photo** : le cliché est pris juste au dessus de l'interface, l'axe C6 orienté est toujours présent, et s'ajoute à cela une réflexion par l'interface,
- **5^{ème} photo** : on se situe du côté du triton, au-dessus de l'eau, l'axe C6 a disparu.

Nous pouvons déduire de cette analyse que à l'interface, la phase hexagonale est orientée, les cylindres se situent tous dans le plan tangent à l'interface entre l'eau et le triton. Tout se passe donc comme si la goutte était posée sur un radeau de bambous. Ceci lui permet de s'accrocher à l'interface eau/air et de flotter. Si toutes les colonnes étaient orientées dans la même direction, alors un faisceau lumineux venant de sous la cuve et traversant la goutte posséderait une polarisation bien définie, nous serions

donc en mesure "d'éteindre" la goutte en plaçant un polariseur entre la surface de l'eau et la caméra. Nous n'avons jamais réussi à couper la lumière venant de la goutte, la phase hexagonale n'est donc pas uniforme mais présente plusieurs domaines orientés aléatoirement les uns par rapport aux autres, balayant ainsi toutes les orientations possibles, tout en restant tangents à l'interface eau/triton (figure 10.6).

Afin de conclure définitivement sur la nécessité de cette phase gel pour que la goutte flotte et se déplace, nous avons déposé une goutte de mélange eau/triton X-100 à la surface de l'eau dans diverses proportions et à différentes températures et nous avons observé le comportement de la goutte. Les résultats sont résumés dans le tableau 10.1.

Température (°C)	Fraction massique dans l'eau			
	0,25	0,5	0,75	1
20	Coule+dissolution	Coule	Flotte et bouge	Flotte et bouge
50	Coule+dissolution	Coule+dissolution	Coule+dissolution	Coule+dissolution

TABLE 10.1 – Comportement de la goutte en fonction de sa composition.

Nous voyons que si la goutte ne peut pas former sa phase cristal liquide, soit parce que sa fraction massique fait qu'au contact de l'eau le mélange est trop hydraté, soit parce que la température est trop élevée pour pouvoir former un gel quel que soit sa composition, alors la goutte ne peut ni flotter ni se déplacer. La phase cristal liquide est donc essentielle pour pouvoir observer le mouvement spontané de la goutte à la surface.

Nous sommes donc en présence d'une ligne quadruple tout autour de la goutte, à la surface. L'air, l'eau, le triton en phase hexagonale et le triton pur sont en contact, le triton cristal liquide permet de faire flotter la goutte, et le triton pur relâche du tensioactif à la surface qui permet à la goutte de se déplacer. Au fur et à mesure de l'expérience, la croûte gélifiée s'hydrate de plus en plus et donc la goutte se fait ronger par l'extérieur et reforme en permanence sa coquille par l'intérieur. Cet effet, ajouté au vidage de la goutte par la surface, fait que la taille de la goutte et son volume diminuent au cours du temps.

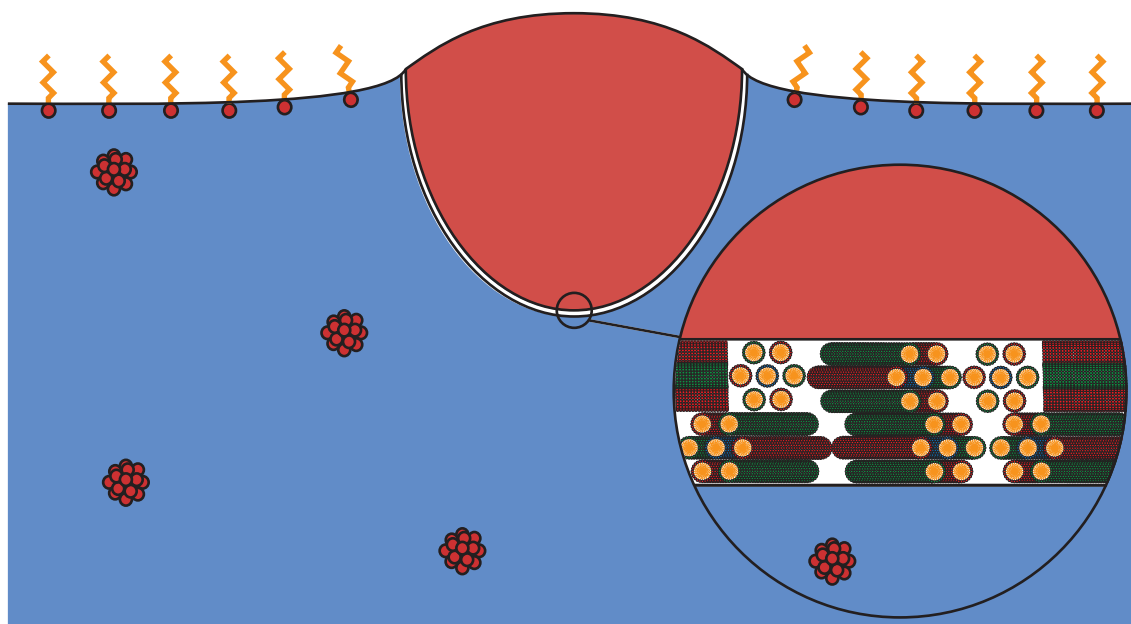


FIGURE 10.6 – Structure de la goutte flottante.

10.2 Analyse avancée des trajectoires

Nous nous sommes ensuite intéressés à la trajectoire de ces gouttes en fonction de leur volume. À l'aide d'un code de particle tracking, nous avons analysé grâce à Matlab la position des gouttes au cours du temps. Nous présentons sur la [figure 10.7](#) les trajectoires obtenues.

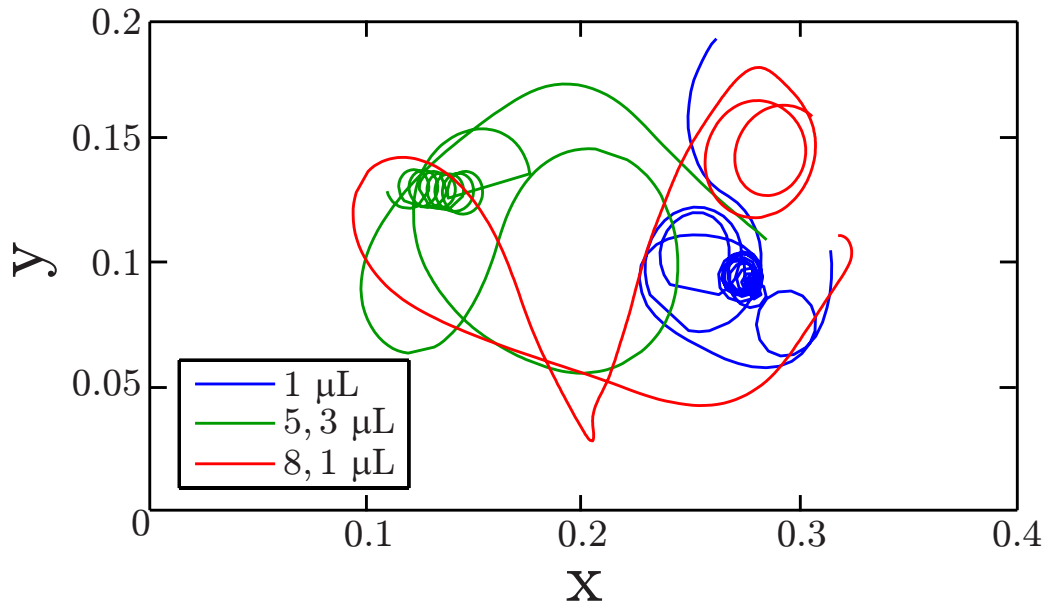


FIGURE 10.7 – Trajectoire de 3 gouttes de volume différent pendant 25 secondes.

Ces 3 trajectoires représentent 25 secondes de la vie de la goutte. Nous remarquons que plus la goutte est petite, plus sa trajectoire est chaotique et plus elle a tendance à tourner sur elle-même frénétiquement. On peut en déduire que la trajectoire erratique du triton est reliée à sa taille.

Nous avons deux hypothèses pour expliquer ceci, toutes deux reliées à la forme de la goutte. Le triton gélifié fait prendre des formes très étranges à la goutte comme nous l'avons mentionné précédemment. Une petite imperfection de sphéricité sur une petite goutte aura ainsi beaucoup plus d'influence qu'une petite imperfection sur une grosse goutte.

Tout d'abord, autant lorsque la goutte est sphérique, il semble tout à fait normal que la diffusion des tensioactifs de la goutte vers la surface du bain se fasse de façon isotrope, autant lorsqu'elle ne l'est plus, la diffusion peut être beaucoup moins triviale. Celle-ci peut donc être amplifiée au niveau des pointes et angles que la goutte exhibe, un peu à la manière des effets de pointe pour le champ électrique. Le triton posséderait donc une direction de relargage préférentielle et il existerait donc une direction privilégiée pour le déplacement de la goutte.

Maintenant, imaginons que la goutte déformée est placée dans un écoulement sans se soucier des tensioactifs. Un objet non-sphérique dans un écoulement possède une orientation préférentielle minimisant sa traînée. Nous pensons donc que le défaut de sphéricité peut jouer un rôle dans la trajectoire de la goutte.

Ces deux effets semblent cohérents avec ce que nous avons pu observer expérimentalement. Qualitativement, ces deux effets, et probablement le couplage des deux, pourraient produire le type de trajectoire que nous avons pu observer.

10.3 Vitesse de la goutte

Nous avons ensuite regardé l'évolution de la vitesse en fonction du temps, nous traçons sur la [figure 10.8](#) un exemple de courbe de vitesse.

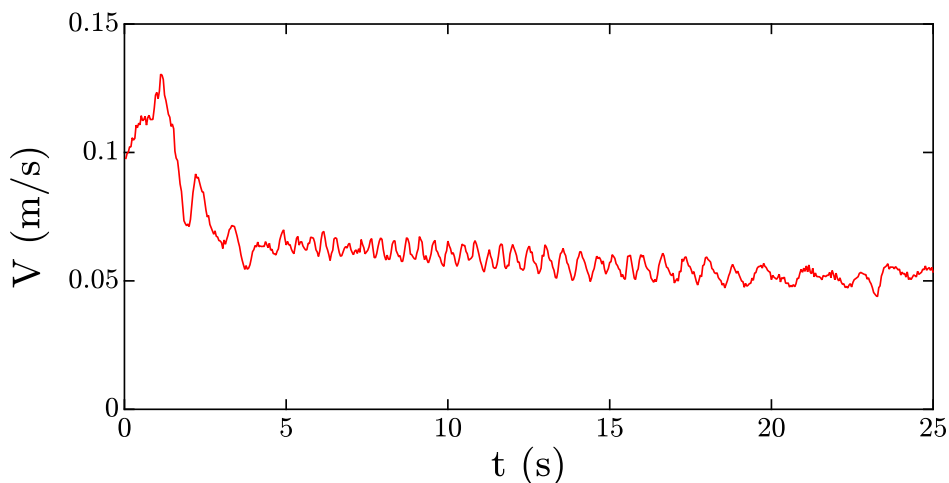


FIGURE 10.8 – Évolution de la vitesse de la goutte en fonction du temps. $V = 2,3 \mu\text{L}$.

Nous voyons que la vitesse oscille autour d'une valeur moyenne tout en décroissant lentement. Ces phases d'oscillations correspondent aux moments où la goutte tourne en rond. Nous avons ensuite tenté de regarder si la vitesse présentait une orientation préférentielle, une direction dans laquelle la goutte va plus vite, pouvant ainsi expliquer ces oscillations. Nous présentons sur la [figure 10.9](#) la valeur de la vitesse en fonction de la direction du vecteur vitesse par rapport à l'horizontale. La couleur des points devient de plus en plus claire au fur et à mesure que le temps passe.

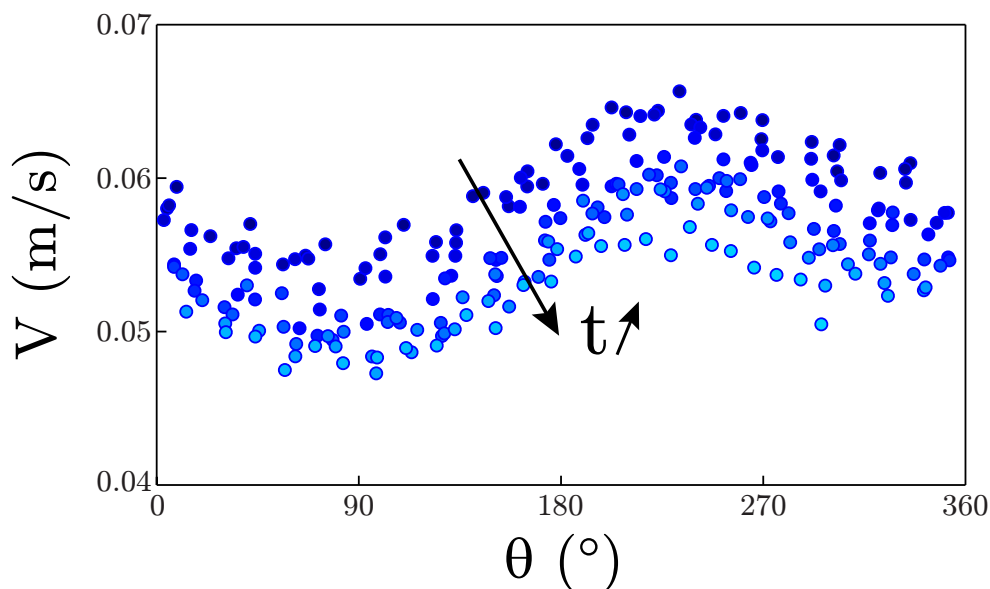


FIGURE 10.9 – Vitesse de la goutte en fonction de l'orientation du vecteur vitesse par rapport à l'horizontale, pendant une phase d'oscillations. Couleur foncée : début de la phase d'oscillations, couleur claire : fin de la phase d'oscillations. $V = 2,3 \mu\text{L}$.

Nous pouvons voir que pendant sa phase d'oscillations, la goutte semble présenter des directions de plus grande vitesse. Cet effet ne semble pas du à une anisotropie de la taille des pixels de la caméra puisque dans ce cas les directions privilégiées et non-privilégiées seraient décalées de 90° . Ici, nous voyons que l'axe rapide et l'axe lent sont décalés d'environ 120° . Nous n'avons pas d'explication à l'heure actuelle,

mais tout ceci semble se rapprocher encore une fois de l'anisotropie de la forme de la goutte. Si sa traînée est minimale dans une direction, et si la goutte ne tourne pas sur elle-même pendant la phase de rotation, alors il semble cohérent que la vitesse présente une direction préférentielle.

Enfin, nous pouvons extraire des courbes de vitesse une vitesse maximale et une vitesse moyenne pour la goutte, les résultats sont présentés sur la [figure 10.10](#).

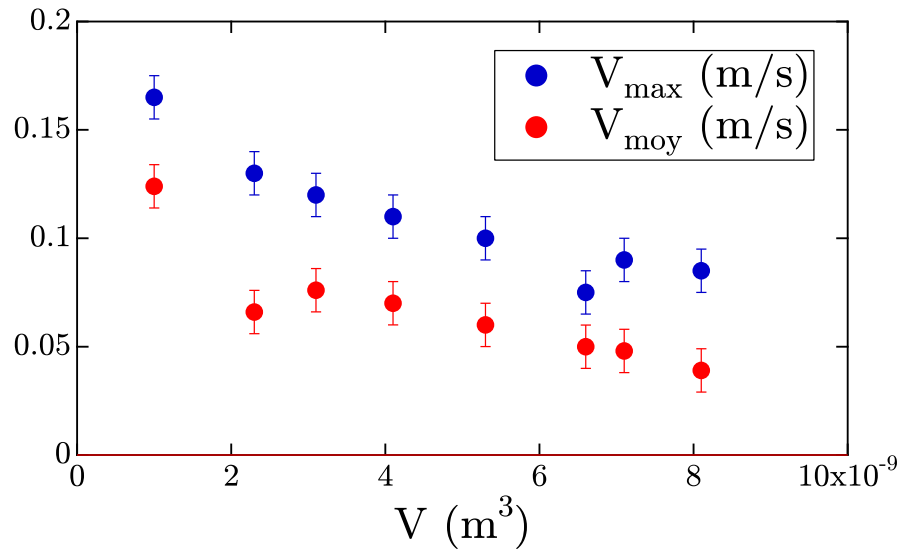


FIGURE 10.10 – Vitesse maximale et moyenne de la goutte en fonction de son volume.

Nous voyons que la vitesse maximale et la vitesse moyenne diminuent avec le volume de la goutte. Ceci semble logique dans le sens où un objet plus gros présente une plus grosse traînée et donc une vitesse plus faible.

10.4 Mesures complémentaires

Enfin, nous présentons ici différentes données que nous avons pu récupérer en étudiant ces larmes de triton. Tout d'abord, nous avons regardé le temps de vie τ de la goutte en fonction de son volume initial. Nous traçons sur la [figure 10.11](#) les résultats obtenus.

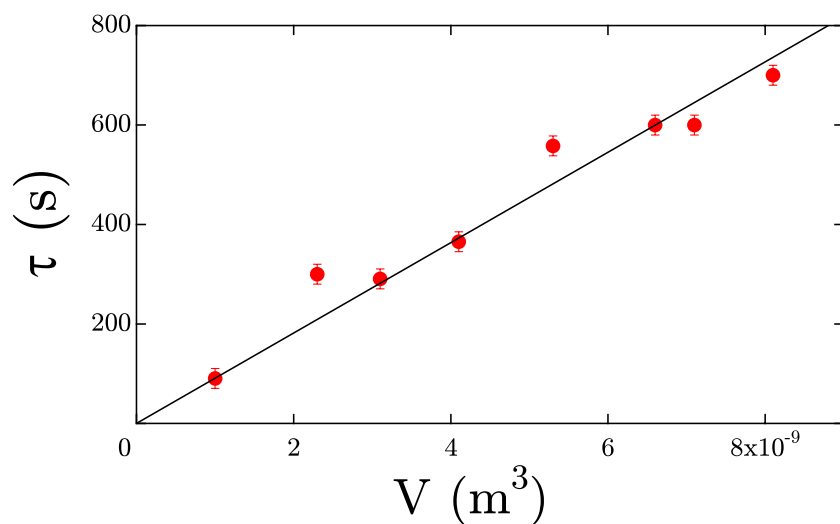


FIGURE 10.11 – Temps de vie de la goutte en fonction de son volume initial.

Nous voyons que le temps de vie augmente linéairement avec le volume initial de la goutte. Ainsi, la perle de Triton vit en moyenne une petite dizaine de minutes et se vide à une vitesse d'environ $1.10^{-11} \text{ m}^3/\text{s}$, soit $0,01 \text{ }\mu\text{L/s}$.

Nous avons ensuite regardé l'aire initiale apparente de la goutte, c'est à dire son aire lorsque nous regardons la cuve du dessus, en fonction de son volume initial. Nous montrons ces résultats sur la [figure 10.12](#).

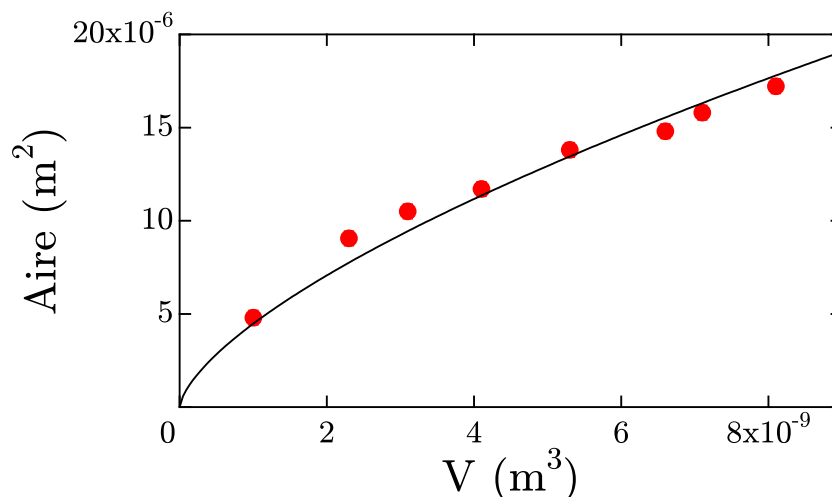


FIGURE 10.12 – Aire apparente initiale de la goutte en fonction de son volume initial. La droite noire correspond à un ajustement en loi de puissance $2/3$.

Nous voyons que l'aire apparente augmente avec le volume de la goutte, la droite noire montrant un ajustement possible en loi de puissance $2/3$.

10.5 Conclusions et perspectives

Nous avons étudié au cours de cette partie le mouvement auto-propulsé d'une goutte de Triton X-100 sur de l'eau.

Nous avons tout d'abord montré que cette goutte se gélifiait au contact de l'eau, ceci lui faisant prendre des formes inattendues. Ce gel est en fait un cristal liquide en phase colonnaire hexagonale orientée, les colonnes se forment tangentiellement à l'interface triton/eau et ne présentent pas d'orientation privilégiée dans ce plan. Cette phase gel est nécessaire à la goutte pour flotter et il se crée ainsi une ligne quadruple entre l'eau, l'air et le triton sous ses deux états. Si une petite anisotropie de distribution de concentration autour de la goutte se crée, alors celle-ci se déplace par effet Marangoni et l'anisotropie est entretenue par le mouvement.

Nous avons ensuite montré que les trajectoires adoptées par la goutte étaient tout à fait surprenantes, alternant entre lignes droites et spirales, et ce de façon d'autant plus chaotique que la goutte est petite. De même, la vitesse de la goutte présente des oscillations autour d'une valeur moyenne pendant les phases de rotation. En regardant la distribution de vitesse en fonction de l'orientation du vecteur vitesse par rapport à l'horizontale, nous avons remarqué que la goutte posséderait des axes rapides et des axes lents. Nous avons émis l'hypothèse que ces caractéristiques pourraient être reliées à l'anisotropie de forme de la goutte en privilégiant des directions d'étalement des tensioactifs et des directions de déplacement de la goutte.

Enfin, nous avons montré que ces moteurs autonomes pouvaient aller jusqu'à des vitesses de $0,1 \text{ m/s}$ et vivaient entre quelques minutes et une dizaine de minutes dans la gamme de volumes testée. Ce temps de vie augmente avec la taille de la goutte alors que sa vitesse maximale et sa vitesse moyenne diminuent.

Cette étude est essentiellement exploratoire et ne représente que les prémices des études envisageables sur ces gouttes.

Du point de vue de la goutte individuelle, il semble essentiel de pouvoir mieux comprendre les mécanismes régissant ces trajectoires erratiques. Une étude rhéologique et de la réponse élastique du gel de Triton pourraient expliquer pourquoi ces formes si particulières apparaissent, et comment ce gel réagit au cisaillement lors du déplacement de la goutte. En parallèle, une étude cinétique de la formation du gel nous donnerait alors un bon aperçu des propriétés de ce gel et de sa formation.

Nous aimerions également comprendre les vitesses observées. Une étude théorique du comportement d'un objet non sphérique, semi-solide, flottant en partie à la surface, soumis à un effet Marangoni et donc se déplaçant dans un fluide pourrait nous donner quelques indications sur les vitesses attendues et pourrait peut être nous éclairer sur la raison de la présence de ces oscillations et de ces directions privilégiées.

Si la goutte individuelle possède déjà de nombreux mystères, le mouvement collectif de plusieurs gouttes de triton disposées à la surface d'un bain pourrait exhiber des comportements singuliers. Nous avons montré dans la deuxième partie de cette thèse que les tensioactifs solubles s'étalent sur une distance finie. Si le tuyau d'injection continue est remplacé par un réservoir mobile se vidant lentement, alors ce résultat devrait être toujours vrai et les gouttes devraient interagir à distance, soit lorsque les deux écoulements radiaux se mêlent, soit lorsque les déformations de hauteur induites en périphérie de tache interfèrent. Des résultats préliminaires à deux gouttes nous laissent penser que ces moteurs autonomes ont effectivement l'air d'interagir en restant toujours à distance l'un de l'autre. Une étude plus poussée et systématique de cette configuration pourrait amener à des résultats étonnants.

Enfin, nous aimerions coupler cette étude et celle du démoillage liquide/liquide. Si nous arrivions à déposer une goutte de Triton à l'interface eau/huile, alors la déformation de l'interface induite par le déplacement serait amplifiée et nous pourrions ainsi mesurer le profil de tension de surface autour du moteur autonome. Nous aimerions également étudier le comportement de ces gouttes lorsqu'on les dépose dans le trou déjà formé. Des résultats préliminaires nous ont montré que les gouttes permettent de maintenir le trou ouvert pendant bien plus longtemps, mais également que les gouttes tournent en rond en longeant les bords du cratère.

Nous avons bon espoir que ces gouttes de Triton gélifiées intéressent la communauté scientifique dans le futur, dans le sens où elles couplent à la fois la vitesse des bateaux de camphre [77, 78, 79, 80], l'autonomie d'un MOF [82, 83] et les trajectoires étonnantes de Pimienta *et al.* [90], et ajoutent à cela une simplicité de préparation de l'expérience que les études précédentes n'ont pas forcément.

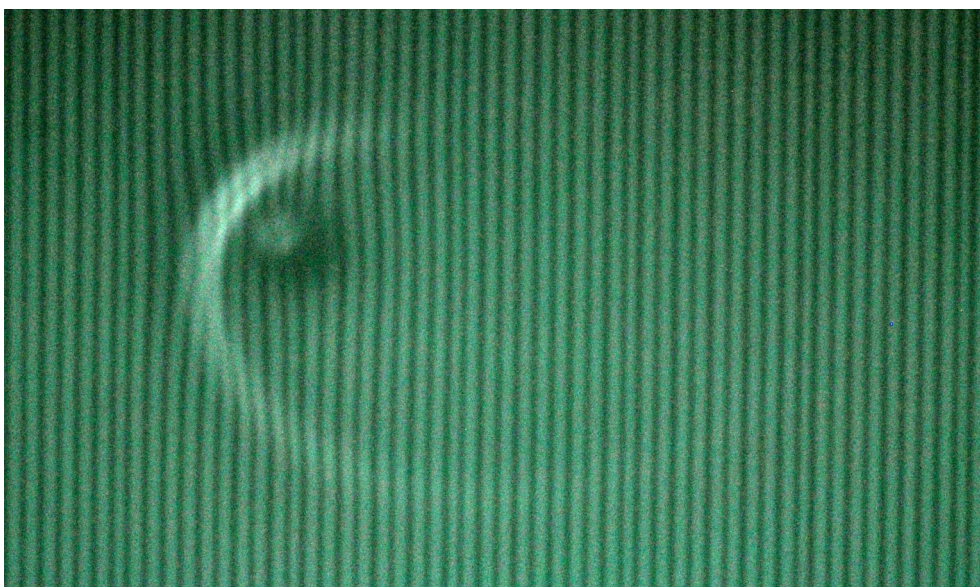


FIGURE 10.13 – Déformation de grille par la goutte de Triton, lui donnant un aspect "comète".

Conclusion générale

*"T'es comme les mauvais écrivains JD,
tu sais pas conclure."*

— Scrubs, Saison 1 épisode 9

Généralisation des résultats

Les problèmes d'étalement de molécules amphiphiles déposées aux interfaces sont d'une grande complexité. Dans la mesure où l'étalement des tensioactifs entraîne un écoulement qui lui même redistribue les surfactants, il faut presque systématiquement résoudre un jeu d'équations aux dérivées partielles non-linéaires couplées, ce qui pose de nombreux problèmes d'un point de vue théorique et/ou numérique. Malgré cela, deux idées principales ressortent de nos observations expérimentales.

Les tensioactifs solubles s'évalent sur une distance finie :

Nous avons montré au cours de cette thèse que les tensioactifs solubles s'évalent sur une distance finie. Nous avons établi théoriquement dans le chapitre 3, à l'aide d'arguments relativement simples, qu'il était possible d'extraire des équations de la mécanique des fluides et de la diffusion de matière une distance caractéristique d'étalement, ainsi qu'une vitesse caractéristique d'écoulement induit. Nous avons confronté ces prédictions à l'expérience au cours de la troisième partie et il s'est avéré que celles-ci décrivaient bien le système étudié. Nous avons notamment montré que cette distance d'étalement caractéristique dépendait de la CMC du tensioactif utilisé. Partant de cette propriété caractéristique, nous avons mis en place un protocole nous permettant de mesurer une CMC en quelques minutes, contre plusieurs heures par les méthodes usuelles. Cette nouvelle technique a fait l'objet d'un brevet, et un dispositif est en cours de prototypage en partenariat avec l'entreprise Teclis, spécialiste du développement et de la commercialisation d'appareils scientifiques.

L'étalement de tensioactifs déforme les interfaces :

Nous avons également montré que les écoulements Marangoni induits par étalement de tensioactifs (solubles) induisaient des déformations dynamiques d'interfaces. Dans le chapitre 4, nous avons établi théoriquement les équations régissant l'écoulement et les déformations induites dans le cas d'une huile bien plus visqueuse que l'eau. Il est apparu que la couche d'huile agissait comme une loupe sur les phénomènes observés, cette loupe étant d'autant plus grossissante que le contraste de densité eau/huile est faible et que la viscosité de l'huile est importante. Nous avons mis en regard nos prédictions théoriques et les mesures expérimentales au cours de la quatrième partie, et l'accord s'avère très satisfaisant. Nous avons poursuivi en montrant que la mesure du profil radial de déformation de l'interface nous permettait d'en déduire la mesure du profil radial de tension de surface. Nous avons donc une nouvelle méthode de tensiométrie par profilométrie qui, nous l'espérons, pourra servir par la suite à la communauté scientifique.

Ces deux idées ne peuvent en fait pas exister l'une sans l'autre. Il a été reporté depuis bien longtemps dans la littérature que l'étalement de tensioactifs déposés à l'interface eau/air induisait des déformations qui pouvaient être importantes comparativement à l'épaisseur du fluide. Que ce soit à l'interface eau/air ou eau/huile, l'entraînement de l'eau par effet Marangoni implique une différence de pression entre l'endroit du dépôt des tensioactifs et l'extérieur. La seule solution qu'a le système pour revenir à l'équilibre des pressions est de déformer l'interface pour compenser ce gradient par la gravité. Lorsque des tensioactifs insolubles sont déposés, cette déformation existe mais ne peut durer indéfiniment et ne peut pas être localisée spatialement. Dès que l'interface est saturée, le gradient de tension de surface s'annule, l'écoulement ne peut plus exister et l'interface revient à l'équilibre. De plus, les insolubles voulant occuper toute la surface disponible, cette déformation suit le front d'avancée des surfactants et ne s'arrête que lorsqu'elle rencontre les murs de la cuve. L'étalement sur une distance finie des amphiphiles solubles permet de créer cette déformation de façon stationnaire, et localisée dans l'espace à la limite de ce "ressaut capillaire".

L'étalement à l'interface eau/air et à l'interface eau/huile ne sont donc en fait que deux variantes d'un seul et même phénomène : l'étalement de tensioactifs solubles à une interface fluide/fluide. Le dépôt implique une distance d'étalement finie, et une déformation verticale de l'interface. De plus, dans ces deux expériences, les surfactants insolubles n'influencent pas la dynamique des solubles. Tout se passe comme si chaque type d'amphiphile vivait sa vie de son côté, sans jamais interagir l'un avec l'autre.

Perspectives

Plusieurs choses semblent pertinentes pour poursuivre et compléter notre étude.

La première est un approfondissement théorique des systèmes étudiés. L'étalement à une interface entre deux fluides a été longuement étudié d'un point de vue théorico-numérique dans la littérature, mais toujours à une interface eau/air, sur un film mince d'eau, en instationnaire. Nous avons présenté dans la deuxième partie deux résolutions théoriques partielles. Il ne semble pas possible de poursuivre plus loin analytiquement, il faut donc faire appel à l'outil numérique afin d'appréhender les écoulements et le transport des surfactants. Une approche numérique permettrait de mieux comprendre les processus mis en jeu, et peut-être même d'expliquer ou de donner des pistes sur ce que nous n'avons pas réussi à comprendre. Par exemple, les tourbillons de surface dans l'étalement restent mystérieux. Ils ne réagissent à aucune perturbation, ils ne présentent pas de scaling particulièrement pertinent. La simulation nous permettrait par exemple de trancher entre une instabilité due aux tensioactifs possiblement présents à l'interface, ou une instabilité due à l'écoulement en volume, en regardant juste la distribution des tensioactifs le long d'un rayon. Toujours dans le domaine de la distribution des amphiphiles, connaître le profil radial de concentration nous donnerait accès au profil radial de tension de surface que pour l'instant nous n'avons pas réussi à mesurer. Enfin, dans l'expérience sur le démouillage, nous avons montré que la taille du trou ne correspondait pas au nombre d'insolubles. Une étude numérique nous permettrait de nous rendre compte de la quantité d'insolubles que nous perdons en volume ou à l'interface eau/huile.

La deuxième chose est un approfondissement expérimental. Il semble essentiel pour la suite de relier le profil de tension de surface au profil de concentration en tensioactifs. Le laboratoire est en train de développer une technique de mesure de concentration surfacique et volumique de tensioactifs par mesure de fluorescence. Pouvoir adapter cette technique à nos dispositifs nous donnerait accès à une mine d'informations sur la dynamique d'étalement et d'écoulement. Dans un second temps, coupler ces mesures à des mesures de tension de surface dynamique *via* la méthode des ondes capillaires nous permettrait d'avoir une vision globale du système. Il serait également intéressant de faire varier le coefficient de diffusion du tensioactif dans l'étalement à l'interface eau/air afin de compléter cette étude et d'avoir fait varier tous les paramètres. Enfin, nous souhaiterions déposer à l'interface eau/huile un tensioactif plus oléophile qu'hydrophile afin de peut-être observer de nouveaux effets.

Enfin, le troisième plan nécessitant un approfondissement est plus d'un point de vue technologique. La mesure de CMC par étalement à l'interface eau/air est en cours de prototypage, il faut donc poursuivre les efforts afin de créer un dispositif fiable, rapide et simple d'utilisation. L'expertise de Teclis en terme de dispositifs de mesure dans le domaine de la matière molle laisse présager de bonnes choses pour l'avenir de cet appareil. Nous avons également parlé de la possibilité d'utiliser le cratère à l'interface eau/huile en tant que cuve de Langmuir circulaire. Si nous avons déjà pu observer une phase solide bidimensionnelle dans le trou, alors nous pouvons certainement réussir à l'utiliser pour comprimer des monocouches. Nous pourrions alors coupler notre méthode à un dispositif de microscopie à angle de Brewster (déjà présent au laboratoire) et observer en temps réel les différentes phases et la création des différents domaines de la monocouche, et ce en évitant les problèmes de cisaillement inhérents aux cuves rectangulaires. Enfin, les interfaces semblent agir comme un filtre à impuretés. Si dans l'expérience à l'interface eau/air nous pouvions utiliser la méthode du cylindre débordant pour enlever les impuretés, et récupérer tout le tensioactif pur qui lui a diffusé vers le volume, nous pourrions ainsi mettre au point une nouvelle méthode de purification de tensioactifs basée sur le principe que les différentes sortes de surfactants n'interagissent pas entre elles.

Si l'étude des gouttes auto-propulsées est un petit peu en marge de nos deux premières expériences, elle n'en reste pas moins clairement connectée à la thématique générale. En effet, la goutte peut tourner de la sorte et se déplacer aussi longtemps car le Triton X-100 est soluble dans l'eau, il s'étale donc sur une distance finie et diffuse vers le volume, l'interface n'est donc jamais saturée. Nous avons également montré que la goutte créait autour d'elle une déformation de l'interface. Elles partagent donc toutes les caractéristiques précédemment citées, mais nous n'étudions pas à proprement parler cet étalement ou cette déformation. Nous avons évoqué précédemment que les objets auto-propulsés suscitaient un engouement croissant au sein de la communauté scientifique. De cette manière nous apportons notre pierre à l'édifice en fournissant un système simple d'utilisation. L'étude d'une goutte seule a révélé de nombreuses choses sur la structure de la goutte, mais un approfondissement à plusieurs gouttes pourra certainement faire apparaître de nouveaux comportements tels que des mouvements collectifs, de la ségrégation ou encore un arrêt brutal du mécanisme. Ce système n'a donc pas encore montré toutes ses facettes et beaucoup de choses restent à découvrir.

Annexes

ANNEXE A

Mesure de profil vertical par déformation de grille

Sommaire

A.1 Dispositif de mesure	135
A.2 Expression de la déformation de la grille	137

A.1 Dispositif de mesure

Nous allons décrire ici le principe de la mesure de profil vertical par déformation de grille.

Un vidéoprojecteur projette à la surface d'un fluide rendu opaque par ajout de dioxyde de Titane (TiO_2) une grille composée de traits verticaux espacés régulièrement. Ce motif se réfléchit à la surface de l'eau et forme une image sur un écran situé à une distance D de la surface du fluide au repos. La hauteur d'eau à l'équilibre est notée h_0 , les rayons lumineux arrivent avec un angle i sur l'interface et on note r_0 l'abscisse de l'image du rayon sur l'écran lorsque celui-ci se réfléchit sur la surface au repos.

Si la surface présente une déformation, les rayons lumineux ne seront plus réfléchis comme précédemment et l'image du trait vertical sera décalée d'une distance Δr . On note $h(r)$ la hauteur d'eau en r et $\alpha(r)$ la pente locale que fait l'interface avec l'horizontale, δr_1 l'abscisse du point de contact entre le rayon et la surface perturbée, et δr_2 la distance entre le point de contact entre le rayon et la surface perturbée et son image sur l'écran. Tous les angles sont comptés positivement dans le sens trigonométrique.

Les notations sont résumées sur la [figure A.1](#).

Nous allons dans cette annexe établir l'équation 6.1 liant le déplacement horizontal Δr au profil de l'interface, ce qui nous permettra dans la suite de mesurer un profil vertical d'interface par déformation de grille.

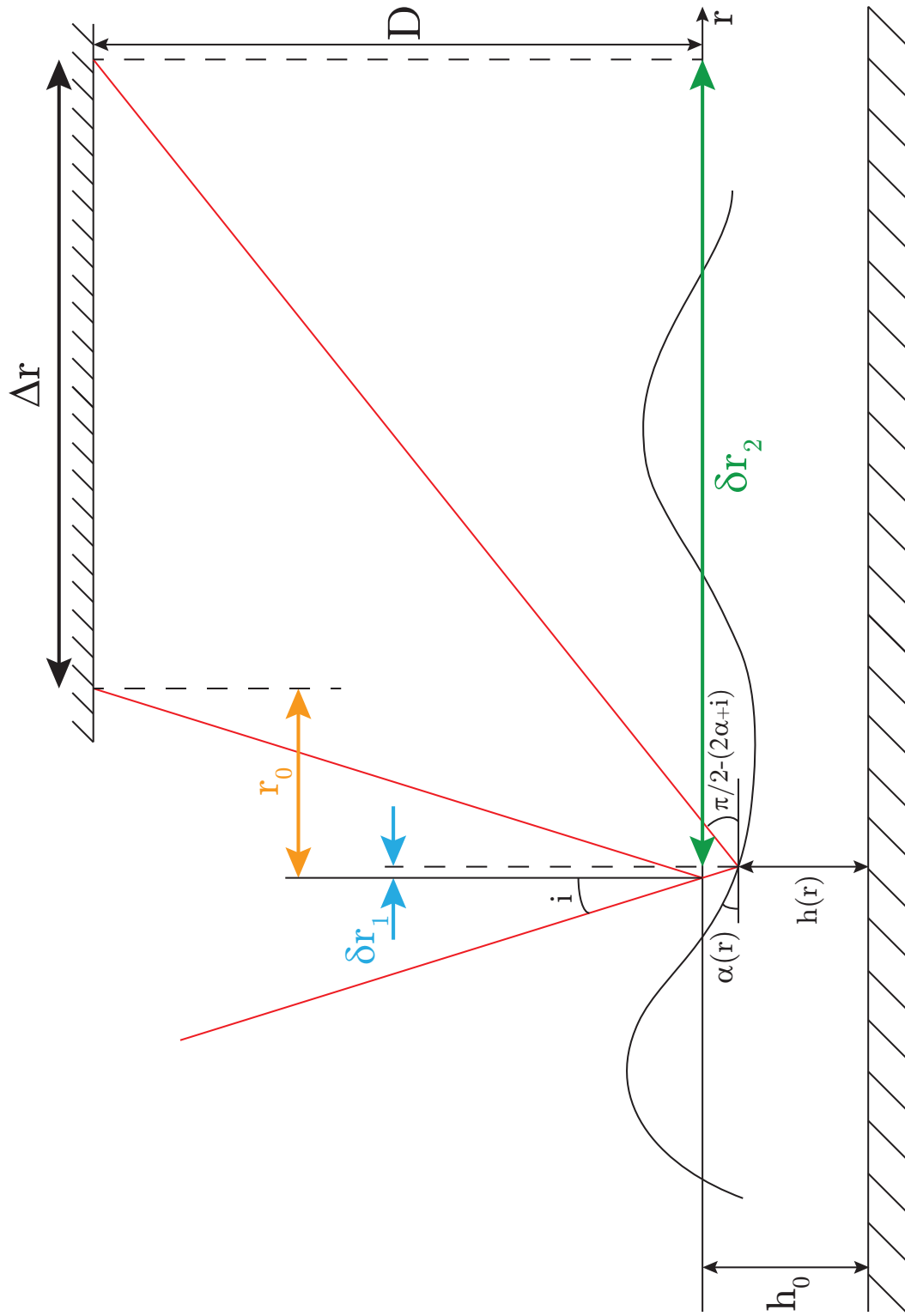


FIGURE A.1 – Profilométrie par déformation de grille.

A.2 Expression de la déformation de la grille

L'abscisse r_0 de l'image du rayon sur l'écran lorsque celui-ci se réfléchit sur la surface au repos est donnée par :

$$\tan i = \frac{D}{r_0} \Rightarrow r_0 = D \tan i \quad (\text{A.1})$$

L'abscisse δr_1 du point de contact entre le rayon et la surface perturbée vaut :

$$\tan i = \frac{\delta r_1}{h_0 - h(r)} \Rightarrow \delta r_1 = (h_0 - h(r)) \tan i \quad (\text{A.2})$$

Enfin, la distance horizontale δr_2 entre le point de contact entre le rayon et la surface perturbée et son image sur l'écran est donnée par :

$$\tan \left(\frac{\pi}{2} - (i + 2\alpha) \right) = \frac{\delta r_2}{D + h_0 - h(r)} \Rightarrow \delta r_2 = (D + h_0 - h(r)) \tan (i + 2\alpha) \quad (\text{A.3})$$

Finalement, le déplacement horizontal est donné par $\Delta r = \delta r_2 + \delta r_1 - r_0$, on trouve donc :

$$\Rightarrow \Delta r = D (\tan (i + 2\alpha) - \tan (i)) + (h_0 - h(r)) (\tan (i + 2\alpha) + \tan (i)) \quad (\text{A.4})$$

On peut en déduire le profil vertical comme une fonction de sa propre dérivée, en introduisant $\alpha = -h'(r)$:

$$h(r) = h_0 + D \frac{\tan (i - 2h'(r)) - \tan (i)}{\tan (i - 2h'(r)) + \tan (i)} - \frac{\Delta r}{\tan (i - 2h'(r)) + \tan (i)} \quad (\text{A.5})$$

Cette équation étant implicite, nous ne pouvons pas l'utiliser telle quelle afin de déterminer le profil vertical de l'interface. Par contre, nous pouvons supposer une forme d'interface, calculer la déformation théorique et la superposer à la déformation expérimentale afin de voir si notre profil correspondrait à la forme réelle. C'est cette méthode que nous avons utilisée dans le chapitre 6.

Ondes capillaires

Sommaire

B.1 Dispositif et notations	139
B.2 Calcul de la relation de dispersion	140
B.3 Utilisation expérimentale	142

B.1 Dispositif et notations

Le système utilisé est celui de la [figure B.1](#). Une lame horizontale, montée sur une tige verticale elle-même montée sur un pot vibrant, crée une onde sinusoïdale à la surface de l'eau, de fréquence et d'amplitude ajustable. Un faisceau laser vient se réfléchir sur l'interface en face de la lame, et le faisceau réfléchi et défléchi par la perturbation est envoyé vers une photodiode qui retranscrit les oscillations de la surface de l'eau. L'eau est supposée animée d'une vitesse U uniforme et unidirectionnelle.

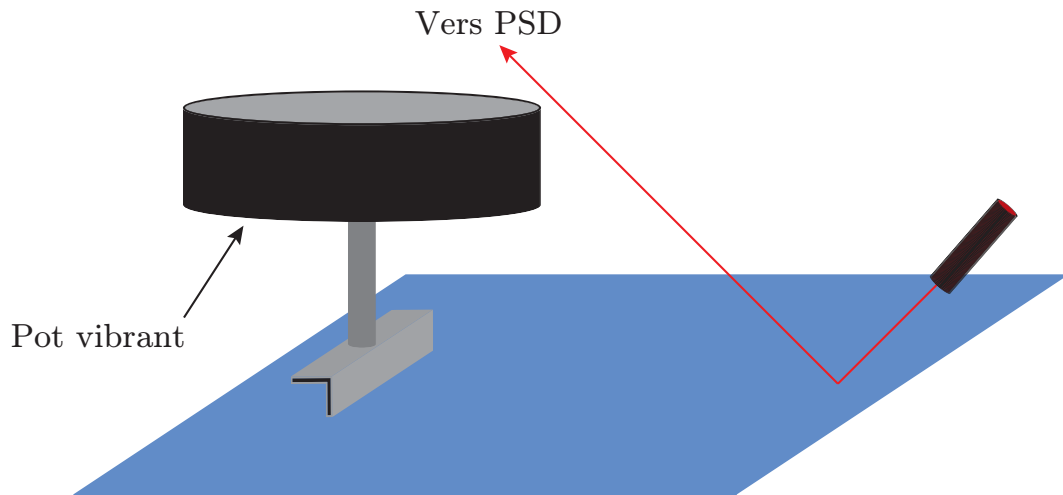


FIGURE B.1 – Dispositif des ondes capillaires.

On note h la hauteur d'eau à l'équilibre et $y(x, t)$ celle de l'eau perturbée. Nous allons chercher à décrire la forme de cette interface afin de trouver une relation de dispersion reliant la pulsation ω du pot vibrant aux paramètres du problème, à savoir la gravité, la tension de surface, la vitesse de l'écoulement, la hauteur d'eau et le nombre d'onde k . Les notations sont résumées sur la [figure B.2](#).

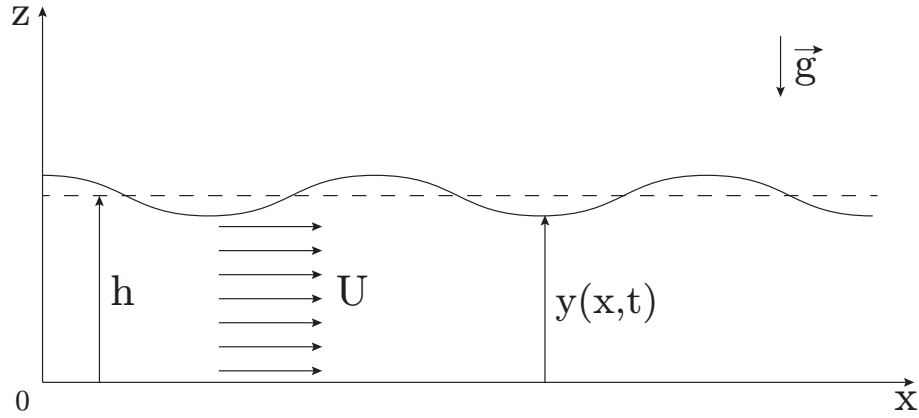


FIGURE B.2 – Notations utilisées pour la mise en équation des ondes capillaires.

B.2 Calcul de la relation de dispersion

On suppose un profil de vitesse de la forme $\mathbf{v} = U\mathbf{e}_x + \vec{\nabla}\Phi$, avec $\Phi \ll 1$, et on néglige les effets visqueux dans toute la suite. On projette l'équation d'Euler sur \mathbf{e}_x et \mathbf{e}_z :

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) + \left(\left(U + \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial \Phi}{\partial z} \frac{\partial}{\partial z} \right) \left(U + \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) = - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{p}{\rho} \right) \\ \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial z} \right) + \left(\left(U + \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial \Phi}{\partial z} \frac{\partial}{\partial z} \right) \frac{\partial \Phi}{\partial z} = - \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{p}{\rho} \right) - g \end{cases} \quad (\text{B.1})$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) + \left(U + \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial \Phi}{\partial z} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial z} = - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{p}{\rho} \right) \\ \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial z} \right) + \left(U + \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial z} + \frac{\partial \Phi}{\partial z} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = - \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{p}{\rho} \right) - g \end{cases} \quad (\text{B.2})$$

En ne gardant que les termes dominants en Φ , il vient :

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial t} + U \frac{\partial \Phi}{\partial x} + \frac{p}{\rho} \right) = 0 \\ \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial t} + U \frac{\partial \Phi}{\partial x} + \frac{p}{\rho} + gz \right) = 0 \end{cases} \quad (\text{B.3})$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \Phi}{\partial t} + U \frac{\partial \Phi}{\partial x} + \frac{p}{\rho} + gz = C^{te} \quad (\text{B.4})$$

Les conditions aux limites du problème sont :

$$\begin{cases} \frac{\partial \Phi}{\partial z} = 0 & \text{en } z = 0 \\ \frac{\partial \Phi}{\partial z} = \frac{\partial h}{\partial t} & \text{en } z = y \\ p = p_0 - \gamma \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} & \text{en } z = y \end{cases} \quad (\text{B.5})$$

La conservation de la masse nous impose :

$$\text{div } \mathbf{v} = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta \Phi = 0 \quad (\text{B.6})$$

On cherche donc Φ sous la forme $\Phi = F(x - ct)G(z)$:

$$\Delta\Phi = 0 \quad \Rightarrow \quad F''G + G''F = 0 \quad (\text{B.7})$$

$$\Rightarrow \quad \frac{F''}{F} = -\frac{G''}{G} = -k^2 \quad (\text{B.8})$$

Par résolution de ces équations différentielles et en utilisant la condition limite en $z = 0$, on trouve :

$$\Phi = Ae^{i(kx - \omega t)} \cosh(kz) \quad (\text{B.9})$$

On réinjecte cette forme dans la dérivée par rapport au temps de l'équation B.4 calculée en $z = y$ et, à l'aide des deux conditions aux limites en $z = y$, et en faisant l'approximation $y \sim h$, on trouve :

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2} + g \frac{\partial \Phi}{\partial z} - \frac{\gamma}{\rho} \frac{\partial^3 \Phi}{\partial x^2 \partial z} + U \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial t} = 0 \quad (\text{B.10})$$

$$\Rightarrow \quad \omega^2 - Uk\omega - \left(gk + \frac{\gamma k^3}{\rho} \right) \tanh(kh) = 0 \quad (\text{B.11})$$

$$\Rightarrow \omega = \frac{1}{2} \left(\pm Uk_{\pm} + \sqrt{U^2 k_{\pm}^2 + 4 \left(gk + \frac{\gamma k^3}{\rho} \right) \tanh(kh)} \right) \quad (\text{B.12})$$

Le signe \pm dépend de si l'onde se propage dans le sens de l'écoulement ou en sens inverse. On voit que dans la limite $U = 0$, c'est à dire le cas sans écoulement en bloc du fluide, on retrouve la relation de dispersion bien connue des ondes capillaires :

$$\omega^2 = \left(gk + \frac{\gamma k^3}{\rho} \right) \tanh(kh) \quad (\text{B.13})$$

Nous traçons sur la figure B.3 la forme générale de la vitesse ω/k de ces ondes en fonction de k .

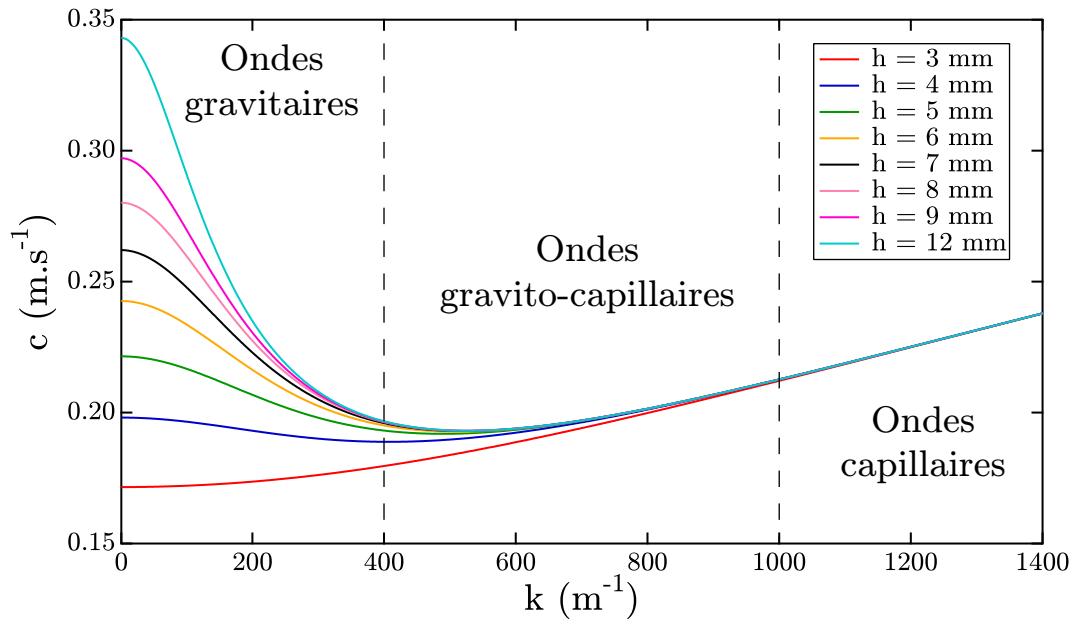


FIGURE B.3 – Vitesse des ondes de surface sans écoulement en bloc de l'eau avec $\gamma = 72 \text{ mN/m}$ et $\rho = 1000 \text{ kg.m}^{-3}$.

B.3 Utilisation expérimentale

Afin de pouvoir utiliser l'équation B.12, nous devons faire en sorte expérimentalement que la vitesse varie sur une distance bien plus grande que la longueur d'onde. La variation la plus rapide se situe au début de la tache où la vitesse gagne environ 0,5 m/s en 2 mm, nous devons donc avoir $k \gg 250 \text{ m}^{-1}$. Une fois cette condition remplie, 2 stratégies sont possibles. Soit on mesure à part le champ de vitesse à l'aide de la technique précédemment décrite et on réinjecte la valeur de U dans l'équation précédente, soit on mesure la longueur d'onde dans les 2 sens de propagation (sens du courant et contrecourant), nous avons alors 2 inconnues (U et γ) et 2 équations, nous pouvons donc en déduire les valeurs locales de la vitesse et de la tension de surface. Cette dernière méthode pourrait être une bonne solution puisque nous pourrions comparer le profil de vitesse mesuré de cette façon à celui mesuré par la précédente technique et ainsi vérifier que l'équation B.12 est bien celle décrivant le système.

Nous présentons sur la figure B.4 le résultat de l'étalonnage du dispositif lorsqu'il n'y pas d'écoulement. Nous pouvons voir que nous retrouvons bien la loi de puissance entre λ et f de l'équation B.13, et que l'onde suit bien une décroissance exponentielle. La pente de la loi de puissance nous donne une tension de surface de 50 mN/m, et le préfacteur dans l'exponentielle est relié à la viscosité du milieu *via* la relation $\alpha = 4\omega\eta/3\gamma$ et nous retrouvons bien une viscosité de 8 mPa.s pour un mélange eau/glycérol à 50 %.

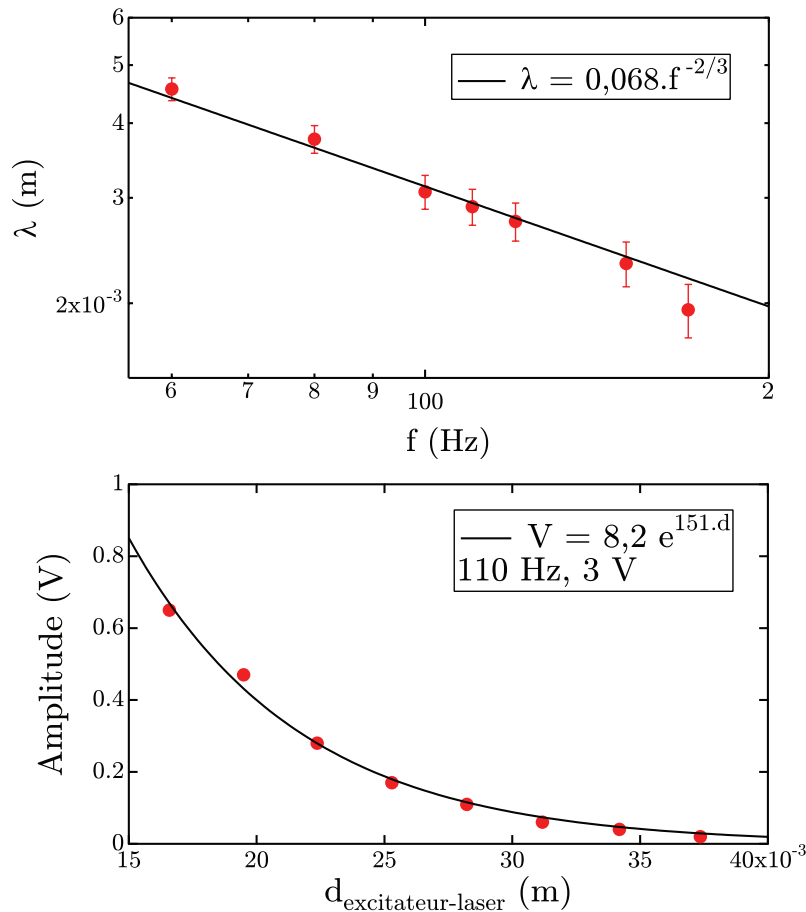


FIGURE B.4 – Étalonnage du dispositif d'ondes capillaires sur un mélange eau/glycérol à 50 %.

Enfin, nous avons mesuré la tension de surface du volume en fonction de la concentration en tensioactifs. Si nous n'avons pas réussi à obtenir des résultats concluants pour le SDS, nous traçons sur la figure B.5 ceux pour le C₁₄TAB, ainsi que la tension de surface mesurée par la goutte pendante et les données de la littérature [22]. Nous voyons que tout ces résultats sont en accord, notre dispositif est donc capable de mesurer avec précision une tension de surface.

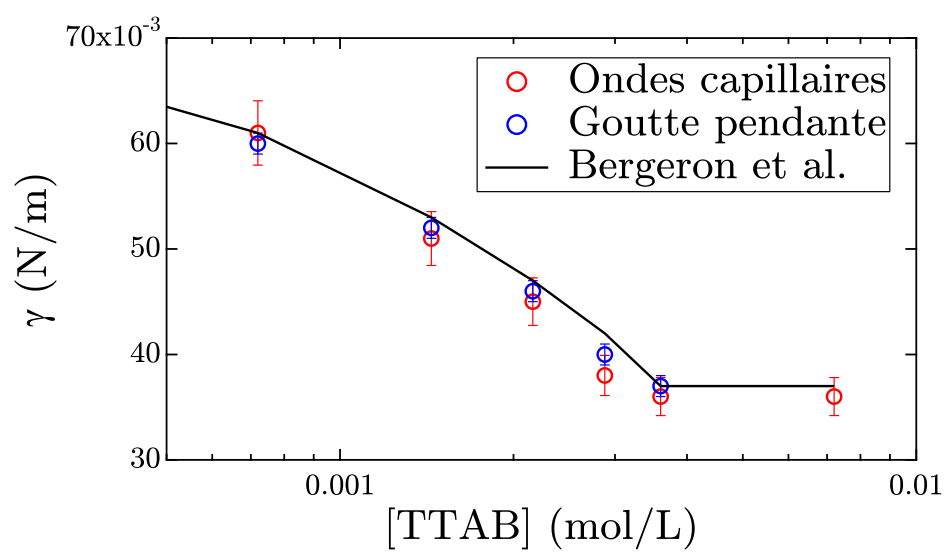


FIGURE B.5 – Tension de surface en fonction de la concentration en TTAB.

Diffraction des rayons X par un réseau hexagonal

Sommaire

C.1	Le réseau hexagonal	145
C.2	Conditions de diffraction de Laue	146
C.3	Maxima de la figure de diffraction X	146

C.1 Le réseau hexagonal

Le réseau hexagonal consiste en un pavage du plan par des hexagones. De nombreuses structures naturelles présentent cette symétrie. On peut citer par exemple les nids d’abeille (figure C.1) et le carbone graphite.

Dans cette configuration, 3 atomes adjacents forment un triangle équilatéral de côté a . On définit sur la figure C.1 la maille primitive du réseau hexagonal, ainsi que ses 2 vecteurs de base \mathbf{e}_1 et \mathbf{e}_2 . Dans la base orthonormée $(\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y)$, ces vecteurs s’expriment :

$$\mathbf{e}_1 = a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ et } \mathbf{e}_2 = a \begin{pmatrix} -\cos(\pi/3) \\ \sin(\pi/3) \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} -1/2 \\ \sqrt{3}/2 \end{pmatrix}$$

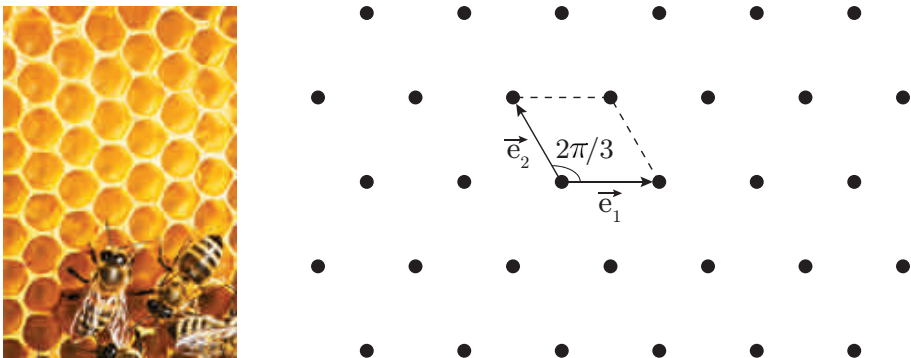


FIGURE C.1 – A gauche : Nid d’abeille avec une structure hexagonale. A droite : Réseau hexagonal et maille primitive.

C.2 Conditions de diffraction de Laue

On définit le vecteur du réseau réciproque $\mathbf{K} = h\mathbf{e}_1^* + k\mathbf{e}_2^*$ où \mathbf{e}_1^* et \mathbf{e}_2^* de composantes u_i et v_i , représentent les vecteurs de base du réseau réciproque, et où h et k sont des entiers. D'après les conditions de diffraction de Laue, on observera un pic de diffraction si le vecteur \vec{K} vérifie :

$$\begin{cases} \mathbf{K} \cdot \mathbf{e}_1 = 2\pi h \\ \mathbf{K} \cdot \mathbf{e}_2 = 2\pi k \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \left(u_1 - \frac{2\pi}{a}\right)h + u_2k = 0 \\ \left(-\frac{u_1}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2}v_1\right)h + \left(-\frac{u_2}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2}v_2 - \frac{2\pi}{a}\right)k = 0 \end{cases}$$

Ceci étant vrai pour tout h et pour tout k , on trouve facilement :

$$\mathbf{e}_1^* = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}} \begin{pmatrix} \sqrt{3} \\ 1 \end{pmatrix}, \mathbf{e}_2^* = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 0 \\ 2 \end{pmatrix} \text{ et } \mathbf{K} = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}} \begin{pmatrix} h \\ h + 2k \end{pmatrix}$$

C.3 Maxima de la figure de diffraction X

Le vecteur \vec{K} ne peut prendre que des valeurs discrètes, correspondant aux pics d'intensité présents sur la figure de diffraction.

$$\begin{aligned} \|\mathbf{K}\| &= \frac{2\pi}{a} \sqrt{h^2 + \left(\frac{h}{\sqrt{3}} + \frac{2k}{\sqrt{3}}\right)^2} \\ &= \frac{2\pi}{a} \frac{2}{\sqrt{3}} \sqrt{h^2 + k^2 + hk} \end{aligned}$$

En fonction des différentes valeurs du couple (h, k) , le module de \mathbf{K} peut valoir :

(h, k)	$\ \mathbf{K}\ $
$(1, 0), (0, 1)$	$\frac{2\pi}{a} \frac{2}{\sqrt{3}} \sqrt{1}$
$(1, 1)$	$\frac{2\pi}{a} \frac{2}{\sqrt{3}} \sqrt{3}$
$(2, 0), (0, 2)$	$\frac{2\pi}{a} \frac{2}{\sqrt{3}} \sqrt{4}$
$(2, 1), (1, 2)$	$\frac{2\pi}{a} \frac{2}{\sqrt{3}} \sqrt{7}$
$(2, 2)$	$\frac{2\pi}{a} \frac{2}{\sqrt{3}} \sqrt{12}$

Articles

Marangoni Flow of Soluble Amphiphiles

Matthieu Roché,^{1,†} Zhenzhen Li,^{1,‡} Ian M. Griffiths,² Sébastien Le Roux,³ Isabelle Cantat,³
Arnaud Saint-Jalmes,³ and Howard A. Stone^{1,*}

¹*Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Princeton University, Princeton, New Jersey 08544, USA*

²*Mathematical Institute, University of Oxford, Oxford OX2 6GG, United Kingdom*

³*Institut de Physique de Rennes, CNRS UMR 6251, Université Rennes 1, 35042 Rennes, France*

(Received 4 December 2013; revised manuscript received 19 February 2014; published 20 May 2014)

Surfactant distribution heterogeneities at a fluid-fluid interface trigger the Marangoni effect, i.e., a bulk flow due to a surface tension gradient. The influence of surfactant solubility in the bulk on these flows remains incompletely characterized. Here we study Marangoni flows sustained by injection of hydro-soluble surfactants at the air-water interface. We show that these flows have a finite size that increases with a decrease of the critical micelle concentration of the surfactants. We document the universality of the surface velocity field of these finite flows and predict scaling laws based on hydrodynamics and surfactant physical chemistry that capture the flow features.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.112.208302

PACS numbers: 82.70.Uv, 47.55.dk, 47.55.pf

The release of a drop of water mixed with dishwashing liquid on the surface of pure water covered with pepper grains demonstrates the Marangoni effect [1]: after the drop touches the water surface, pepper grains are transported to the edge of the bowl (movie M1 in the Supplemental Material [34]). The flow results from a surface tension difference between water at the point of release and clean water far away. The Marangoni effect plays an important role in many natural and industrial processes such as pulmonary surfactant replacement therapy [2,3], motion and defense of living organisms [4–6], emulsion and foam stability [7,8], and many others [9–12]. In these settings, surfactants generally have a finite solubility in one of the phases, but the effect of interface-bulk mass exchange on Marangoni flows is still not understood despite its consequences on flow (Movie M2 in Supplemental Material [34]). Most studies [13–16] have focused on the deposition of droplets of surfactant solutions on thin films, but the transient nature of the induced flow and the small size of the film prevented the validation of proposed descriptions.

Here, we investigate axisymmetric continuous Marangoni flows induced by hydrosoluble surfactants on centimeter-thick water layers. We document the spatial structure of these flows. We show how the rapid Marangoni flow is limited to a finite area on the water surface, which we call the transparent zone, whose extent and velocity field depend on the surfactant chemical structure, hence on amphiphile thermodynamic properties such as the critical micelle concentration (cmc). We propose scaling laws based on hydrodynamics and physical chemistry for the radius and velocity in the transparent zone, which are in excellent agreement with the experiments.

We characterized the Marangoni flow of water induced by hydrosoluble amphiphiles using eight surfactants from the alkyl trimethylammonium halides (C_n TAB, $n = 10$

to 14; C_n TAC, $n = 12$ and 16), and the sodium alkyl sulfate (C_n NaSO₄, $n = 8$ to 12) families (Sigma-Aldrich, purity 99%), whose critical micelle concentration vary over 2 orders of magnitude [17–23] (see Table 1 in the Supplemental Material [34]). Surfactant solutions, seeded with light-scattering 10- μ m olive oil droplets, were supplied on the surface of an ultrapure water layer (Millipore Q, resistivity $\sigma = 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) using a syringe pump (Harvard Apparatus PHD2000) at a constant surfactant molar flow rate $Q_a = \theta Qc$, with $\theta = V_s/(V_s + V_{\text{oil}})$ the volume fraction of surfactant solution in the injected liquid, V_s and V_{oil} the volumes of surfactant solution and oil used to prepare the injected solution, Q the total volume flow rate, and c the surfactant concentration [Fig. 1(a)]. We checked that oil droplets acted as passive tracers (i.e., their Stokes number is small) and did not influence flow properties (Fig. S1 in the Supplemental Material [34], and discussion therein). This setup is similar to the one used in previous studies of the Marangoni flow of completely or partially hydrosoluble liquids on water [24–26].

The flow is divided into three regions [Fig. 1(b) and movie M3 in the Supplemental Material [34]]. A zone of significant light scattering, the source, surrounds the injection point, over distance r_s . Further downstream, we observe a region of radius r_t of little scattered light that we call the transparent zone. Outside the transparent zone, intense light scattering is observed again, and vortex pairs similar to those reported in the case of thermocapillary Marangoni flows [27] grow along the air-water interface and expand outwards. Further from the source, the tracers move only slightly, suggesting that surface tension is spatially homogeneous in this region and that the Marangoni flow is located in the transparent region. A side view of the experiment reveals the existence of a three-dimensional recirculating flow in the bulk fluid

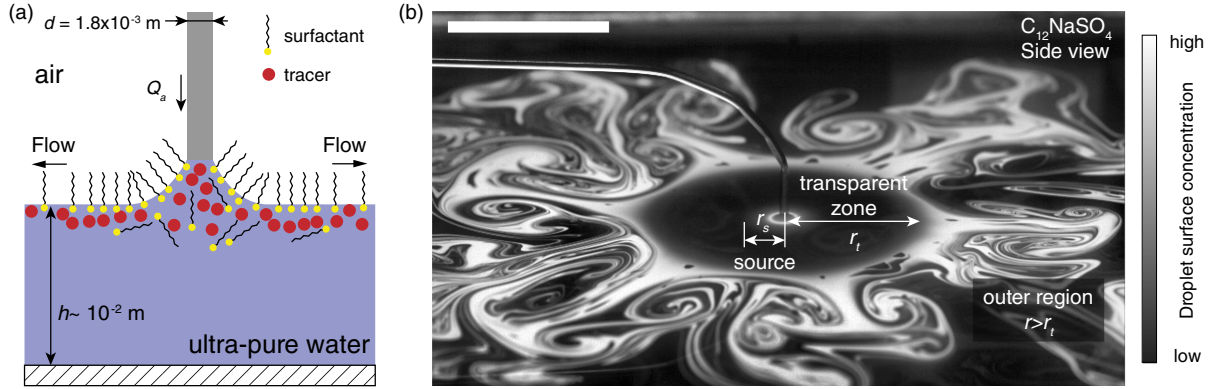


FIG. 1 (color online). Experimental observation of the Marangoni flow. (a) Schematic of the experimental setup in the region surrounding the point of injection. (b) Side view of a typical experiment. In this view, regions of high coverage in light-scattering tracers are white. The different flow regions (source, transparent zone, and outer region) are identified on the picture. Surfactant molar flow rate $Q_a = 0.52 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$, scale bar: $3 \times 10^{-2} \text{ m}$.

below the transparent zone, which changes direction at $r = r_t$ and then follows the bottom of the container back towards the source. Similar results have been reported in the case where surfactants had accumulated on the water surface [28,29]. We note here that our measurements are performed at times when bulk surfactant concentration in the water layer is at most a few thousandths of the critical micelle concentration. We checked that the surface pressure of water outside the transparent zone remained equal to zero during our measurements. Hence, our observations result from another mechanism other than surfactant accumulation.

The size of the different flow regions depends on the surfactant molecular structure. We observed that, for a constant molar flow rate Q_a , the radius of the transparent zone r_t varies over almost 2 orders of magnitude when n increases twofold [Fig. 2(a)]. Also, r_t depends on the properties of the surfactant polar headgroup, in particular, on its effective radius r_{eff} , which accounts for electrostatic and ion-specific effects [30,31]. For example, an increase of r_{eff} by using $\text{C}_{12}\text{NaSO}_4$ instead of C_{12}TAB results in a decrease of r_t .

The radius of the transparent zone r_t also varies with time [Fig. 2(a)]. After an initial increase, r_t remains constant at a maximal value $r_{t,\text{max}}$ for a time dependent on finite-size effects due to the container (Fig. S2 in Supplemental Material [34]). Then, r_t decreases slowly, before a sharp decrease is observed at longer times, corresponding to a significant increase of the surfactant concentration in the water layer (Fig. S3 in Supplemental Material [34]).

The relationship between Q_a and $r_{t,\text{max}}$ is nonlinear [Fig. 2(b)] in contrast with the linear dependence between $r_{t,\text{max}}$ and Q_a reported in earlier studies of the continuous Marangoni flow of partially miscible fluids on water [24]. The radius of the source r_s remains equal to the needle diameter until a threshold flow rate, only weakly dependent on solution formulation, is reached, after which r_s increases.

To understand the physics underlying the observed flows, we reconstructed the surface velocity field by tracking the interfacial motion of the tracers in the steady regime $r_t = r_{t,\text{max}}$ (movie M4 in the Supplemental Material [34]). The tracers moved along the radial direction only

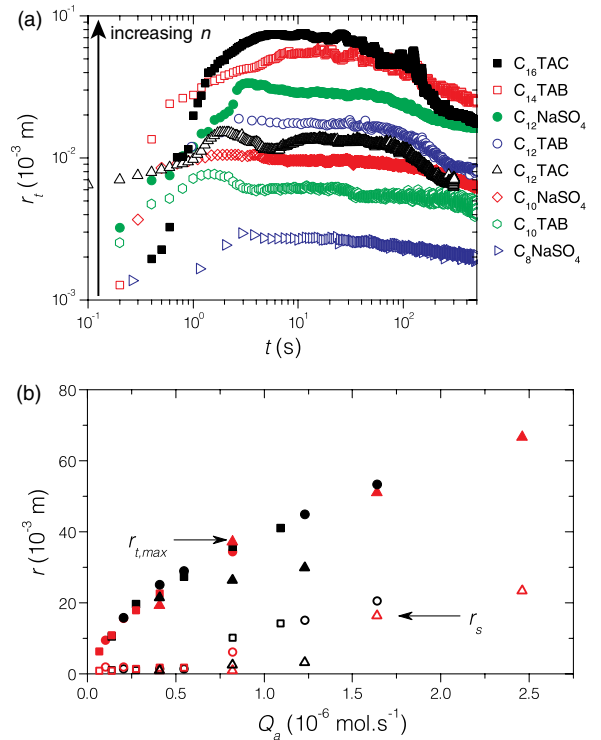


FIG. 2 (color online). Characterization of the transparent zone. (a) Radius of the transparent zone r_t as a function of time t for different surfactants. $Q_a = 0.52 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ for all experiments. (b) Maximum radius $r_{t,\text{max}}$ (filled symbols) and source radius r_s (open symbols) as a function of Q_a for identical amounts of $\text{C}_{12}\text{NaSO}_4$ injected in the water layer.

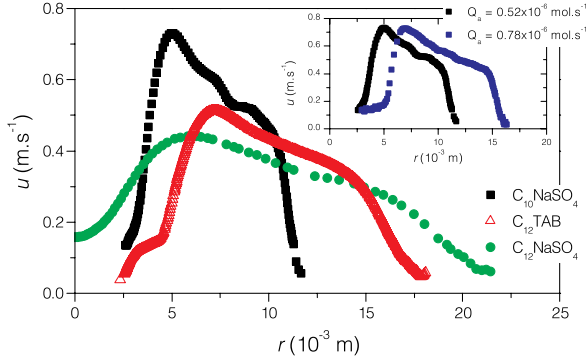


FIG. 3 (color online). Characterization of the velocity field in the transparent zone in steady state. Radial component u of the interfacial velocity field in the transparent zone as a function of the radial position r . Surfactant molar flow rate $Q_a = 0.52 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$. Inset: velocity component u for a flow induced by $\text{C}_{10}\text{NaSO}_4$ at different flow rates Q_a .

with a velocity u whose dependence on r is similar for all the surfactants we tested (Fig. 3). When the tracers leave the source, where $u \approx 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, they accelerate, reach a maximum velocity $u_{\text{max}} \approx 0.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, before decelerating as they travel across the transparent area. Finally, tracers decelerate abruptly as they reach $r = r_t$. The magnitude of u_{max} decreases with an increase of n and/or r_{eff} . The injection flow rate has little effect on the velocity field (inset in Fig. 3). We note that the velocity field shapes are qualitatively similar to those reported in studies on the spreading of partially miscible fluids on water [24–26], for which partial theoretical descriptions were given.

Inspired by the similarity between velocity profiles obtained for different surfactants (Fig. 3), we plotted u/u_{max} versus $(r - r_s)/(r_{t,\text{max}} - r_s)$. Figure 4(a) shows that the velocity fields plotted with the rescaled coordinates collapse on a nearly universal profile. The location at which $u = u_{\text{max}}$ is $(r - r_s)/(r_{t,\text{max}} - r_s) \approx 0.2$ for all of the tested surfactants. The profiles have a similar slope during the deceleration stage for $(r - r_s)/(r_{t,\text{max}} - r_s) > 0.2$.

The universality of the velocity fields suggests that a theoretical analysis in terms of scaling arguments, combining the hydrodynamics of the bulk layer and surfactant physicochemical properties, may capture the features of the flow in the transparent zone. The bulk and the interface of the layer are initially quiescent and surfactant-free. After we begin injecting surfactants, the Marangoni stress triggers a flow close to the interface, and momentum diffuses towards the bulk of the layer. In steady state, the balance between convection and diffusion results in a viscous boundary layer with thickness $\ell_v \approx (\nu r_s u_*^{-1})^{1/2}$, with $\nu = \eta/\rho$ the kinematic viscosity (i.e., the diffusion coefficient for momentum), η and ρ , respectively, the dynamic viscosity and the density of the fluid in the layer, u_* a characteristic velocity at the interface, and r_* the distance over which radial velocity gradients are established, i.e., the radius of the

flow we want to determine. We assume that surface tension gradients in regions extending to $r > r_*$ are much smaller than in the area defined by $r < r_*$, an assumption supported by previous work on continuous Marangoni flows [28].

The fluid moving along the interface advects surfactants, which desorb and diffuse towards the bulk. We assume that adsorption or desorption processes occur on time scales much shorter than surfactant diffusion in bulk water. Interface-bulk mass exchange is thus diffusion limited, and a mass transfer boundary layer grows, whose thickness scales as $\ell_c \approx (Dr_* u_*^{-1})^{1/2} = \text{Sc}^{-1/2} \ell_v$, with $\text{Sc} = \nu D^{-1}$ the Schmidt number. The expression for ℓ_c is valid if the viscous boundary layer is much larger than the mass transfer boundary layer, i.e., if $\text{Sc} \gg 1$. This condition is fulfilled in our case as, for $D \approx 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ and $\nu = 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ for water, $\text{Sc} \approx 10^4$. The bulk concentration thus varies from a high value just below the interface to zero at the bottom of the mass boundary layer. We choose the cmc c_* of the surfactants as the concentration scale relevant to the description of surfactant transport because of the dependence of the radius of the Marangoni flow on the properties of both the hydrophobic tail and the polar headgroup of the surfactants [Fig. 2(a)], in the spirit of Traube's law and the hydrophilic-lipophilic balance (HLB) [21], which are key elements in the thermodynamic definition of the cmc [31–33].

Our rationale is based on the assumption that only a negligible amount of surfactants covers the water surface in the outer region compared to the water surface inside the transparent zone. At the time of measurement, surfactant bulk concentration in the water layer is a fraction of the cmc (Fig. S3 in the Supplemental Material [34]), and the amount of surfactants maintained at the interface is thus small. We neglect the latter and assume complete desorption. Hence, the surfactant mass balance can be expressed as $Q_a \propto r_*^2 D c_* \ell_c^{-1}$. Replacing ℓ_c , we find

$$Q_a \propto r_*^{3/2} (D u_*)^{1/2} c_*. \quad (1)$$

Stress continuity at the air-water interface requires $\eta u_* \ell_v^{-1} \approx (\gamma_w - \gamma_s) r_*^{-1}$, with γ_w the surface tension of ultrapure water and γ_s the surface tension of the surfactant solution. From this condition, we obtain an expression for the velocity,

$$u_* = A \left(\frac{(\gamma_w - \gamma_s)^2}{\eta \rho r_*} \right)^{1/3}, \quad (2)$$

and by replacing u_* in Eq. (1) with Eq. (2), we obtain

$$r_* = B \left(\frac{\eta \rho}{(\gamma_w - \gamma_s)^2 D^3} \right)^{1/8} \left(\frac{Q_a}{c_*} \right)^{3/4}, \quad (3)$$

where A and B are two dimensionless prefactors. We estimate the values predicted for u_* and r_* with typical

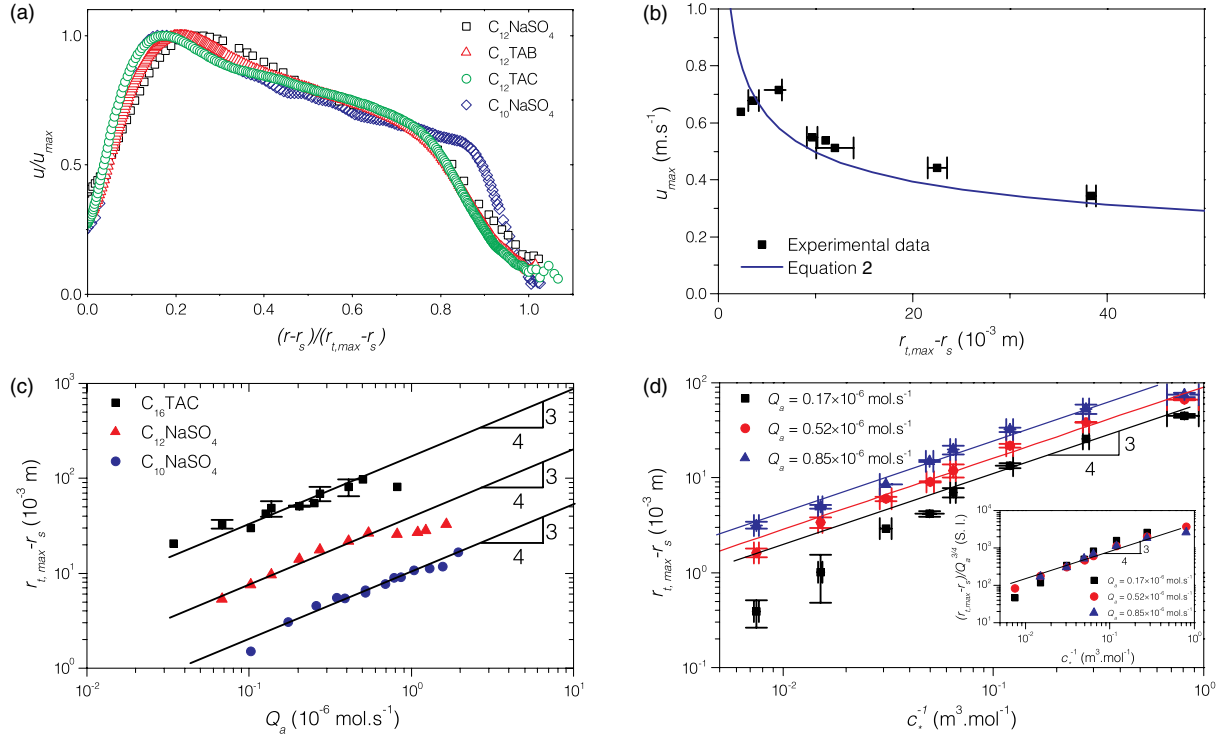


FIG. 4 (color online). Universality of the velocity field in the transparent zone in steady state and scaling laws. (a) Rescaled velocity profiles u/u_{\max} as a function of the rescaled radial coordinate $(r-r_s)/(r_t-r_s)$ for identical amounts of surfactants. (b) Comparison between Eq. (2) and experimental data for u_{\max} as a function of the maximal size of the transparent zone $r_{t,\max} - r_s$. (c) Comparison between Eq. (3) and experimental data for $r_{t,\max} - r_s$ as a function of the inverse of the critical micellar concentration c_* . (d) Comparison between Eq. (3) and experimental data for $r_{t,\max} - r_s$ as a function of c_*^{-1} . Inset: collapse of the experimental data for $r_{t,\max} - r_s$ rescaled by $Q_a^{3/4}$ as a function of c_*^{-1} . All data points were measured for the same surfactant amount in the layer, $n_s = Q_a t = 17.2 \times 10^{-6}$ mol.

values of the different parameters involved in Eqs. (2) and (3) while assuming that $c_* = 10^{-2}$ M, and $\gamma_w - \gamma_s$ is constant for all experiments and equal to $33 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, a realistic value for the surfactant solutions we used. Setting both A and B to unity, we find $u_* \approx 0.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ and $r_* \approx 15 \times 10^{-3} \text{ m}$, which compare very well with our experimental findings for the maximum velocity and the radius of the flow (Fig. 3).

We compare Eq. (2) to the experimental data by taking $u_* = u_{\max}$ and $r_* = r_{t,\max} - r_s$. Figure 4(b) shows that Eq. (2) captures the experimental measurements very well, with a prefactor $A \approx 1$. This agreement supports our assumption of a constant interfacial tension difference $\gamma_w - \gamma_s$. We note that Eq. (2) fails to capture the data for surfactants forming transparent zones comparable in size to the millimeter-long meniscus connecting the needle tip to the water surface, which is not surprising since there is no length scale separation in this case.

The 3/4 exponent in Eq. (3) is in excellent agreement with the experimental data for $r_{t,\max} - r_s$ as a function of both Q_a and c_* [Figs. 4(c), 4(d)]. The prefactor B in Eq. (3) is close to unity (see Fig. S4 in the Supplemental Material [34]). Equation (3) also collapses the experimental

data as a function of c_*^{-1} onto a master curve [inset in Fig. 4(d)]. The discrepancy between Eq. (3) and data at high flow rates in Fig. 4(c) is related to the destabilization of the source. Preliminary experiments indicate that the disagreement between data and Eq. (3) at the lowest flow rate in Fig. 4(d) results from a decrease of the magnitude of $\gamma_w - \gamma_s$. Our experiments confirm that the radius r_t of the transparent zone flow increases with an increase of the viscosity of the layer (see Fig. S5 in the Supplemental Material [34]). Thus, the test of the scaling laws against Q_a , c_* , and the viscosity of the bulk layer show that Eqs. (2) and (3) contain the appropriate physicochemical ingredients to describe Marangoni flows induced by water-soluble surfactants on water. Moreover, comparison between the scaling laws and the experimental data shows that the values of the prefactors in Eqs. (2) and (3) are close to unity, which supports the validity of the theoretical arguments. Finally, as all the surfactants we used have similar bulk diffusion coefficients D , our results establish the equilibrium cmc as a critical quantity to understand the out-of-equilibrium Marangoni flow.

Our study identifies the link between the molecular structure of hydrosoluble surfactants and the macroscopic

Marangoni flow these species induce at an air-water interface. We demonstrate that this flow has a finite extent whose magnitude is related to the critical micelle concentration of surfactants in water. We also show that the velocity field associated with the Marangoni flow has universal features, and we provide scaling laws that relate both the radius and the maximum velocity of the flow to the cmc. Our findings establish the basis for a new fast method to measure the critical micelle concentration of amphiphiles. Indeed, measuring the cmc often requires the time-consuming measurement of one property of a solution of amphiphiles such as its surface tension as a function of amphiphile concentration. In contrast, our method provides an estimate of the cmc from a single measurement of the size of the spreading area at a given flow rate, accompanied by a single independent measure of the surface tension of the solution.

The authors thank C. Breward, B. Dollet, F. Gilet, M.-C. Jullien, H. Kellay, and D. Langevin for helpful discussions. H. A. S. and M. R. thank Unilever Research for partial support of this research.

*Corresponding author.

hastone@princeton.edu

†Present address: Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris Sud—CNRS UMR 8502, Bâtiment 510, 91405 Orsay, France.

Corresponding author.

roche.matthieu@gmail.com

‡Present address: MMN, CNRS, ESPCI Paris-Tech, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France.

- [1] V. G. Levich and V. S. Krylov, *Annu. Rev. Fluid Mech.* **1**, 293 (1969).
- [2] A. H. Jobe, *N. Engl. J. Med.* **328**, 861 (1993).
- [3] J. B. Grotberg, *Annu. Rev. Fluid Mech.* **26**, 529 (1994).
- [4] R. M. Harshey, *Annu. Rev. Microbiol.* **57**, 249 (2003).
- [5] T. Eisner, M. Eisner, and M. Siegler, *Secret Weapons: Defense of Insects, Spiders, Scorpions, and Other Many-Legged Creatures* (Belknap Harvard, Cambridge, Massachusetts, and London, England, 2005).
- [6] J. W. M. Bush and D. L. Hu, *Annu. Rev. Fluid Mech.* **38**, 339 (2006).
- [7] I. B. Ivanov and P. A. Kralchevsky, *Colloids Surf., A* **128**, 155 (1997).
- [8] I. Cantat *et al.*, *Foams: Structure and Dynamics* (Oxford University Press, Oxford, 2013).
- [9] D. Quéré, *Annu. Rev. Fluid Mech.* **31**, 347 (1999).
- [10] O. K. Matar and R. V. Craster, *Phys. Fluids* **13**, 1869 (2001).
- [11] G. T. Barnes, *Agricultural Water Management* **95**, 339 (2008).
- [12] M. A. Herzig, G. T. Barnes, and I. R. Gentle, *J. Colloid Interface Sci.* **357**, 239 (2011).
- [13] D. Halpern and J. B. Grotberg, *J. Fluid Mech.* **237**, 1 (1992).
- [14] O. E. Jensen and J. B. Grotberg, *Phys. Fluids A* **5**, 58 (1993).
- [15] K. S. Lee and V. M. Starov, *J. Colloid Interface Sci.* **314**, 631 (2007).
- [16] K. S. Lee and V. M. Starov, *J. Colloid Interface Sci.* **329**, 361 (2009).
- [17] P. Mukerjee and K. J. Mysels, *Critical Micelle Concentration of Aqueous Surfactant Systems*, No. NSRDS-NBS-36. National Standard Reference Data System, 1971.
- [18] V. Bergeron, *Langmuir* **13**, 3474 (1997).
- [19] Y. Hayami, H. Ichikawa, A. Someya, M. Aratono, and K. Motomura, *Colloid Polym. Sci.* **276**, 595 (1998).
- [20] G. Para, E. Jarek, and P. Warszynski, *Colloids Surf., A* **261**, 65 (2005).
- [21] M. J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena* (Wiley-Interscience, Hoboken NJ, 2004), 3rd ed.
- [22] M. Yamanaka, T. Amano, N. Ikeda, M. Aratono, and K. Motomura, *Colloid Polym. Sci.* **270**, 682 (1992).
- [23] M. T. Yacilla, K. L. Herrington, L. L. Brasher, E. W. Kaler, S. Chiruvolu, and J. A. Zasadzinski, *J. Phys. Chem.* **100**, 5874 (1996).
- [24] D. G. Suci, O. Smigelschi, and E. Ruckenstein, *AIChE J.* **13**, 1120 (1967).
- [25] D. G. Suci, O. Smigelschi, and E. Ruckenstein, *AIChE J.* **15**, 686 (1969).
- [26] D. G. Suci, O. Smigelschi, and E. Ruckenstein, *J. Colloid Interface Sci.* **33**, 520 (1970).
- [27] A. Mizev, *Phys. Fluids* **17**, 122107 (2005).
- [28] N. M. Kovalchuk and D. Vollhardt, *Adv. Colloid Interface Sci.* **120**, 1 (2006).
- [29] A. Mizev, A. Trofimenko, D. Schwabe, and A. Viviani, *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **219**, 89 (2013).
- [30] K. D. Collins, *Methods* **34**, 300 (2004).
- [31] L. Moreira and A. Firoozabadi, *Langmuir* **26**, 15 177 (2010).
- [32] I. B. Ivanov, K. G. Marinova, K. D. Danov, D. Dimitrova, K. P. Ananthapadmanabhan, and A. Lips, *Adv. Colloid Interface Sci.* **134–135**, 105 (2007).
- [33] C. Tanford, *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes* (Wiley-Interscience, New York, 1980), 2nd ed.
- [34] See Supplemental Material at <http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevLett.112.208302> for a table listing the properties of the surfactants, movies of the experiments showing two experiments with water covered in pepper grains and the flow at large and small scale, a discussion on the passiveness of tracers, information on the influence of tracer packing, the evolution of the size of the flow as a function of surfactant concentration in the bulk, the effect of viscosity, information on the measurement of the velocity field, and a discussion of the magnitude of the prefactors in the scaling law.

The Marangoni flow of soluble amphiphiles: supplementary materials

Matthieu Roché,^{1,†} Zhenzhen Li,^{1,††} Ian M. Griffiths,² Sébastien Le Roux,³ Isabelle Cantat,³
Arnaud Saint-Jalmes,³ and Howard A. Stone¹

1. Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Princeton University, Princeton, New Jersey 08544, USA
2. Mathematical Institute, University of Oxford, Oxford, OX2 6GG, England
3. Institut de Physique de Rennes, CNRS UMR 6251, Université Rennes 1, 263 Avenue du Général Leclerc, 35067 Rennes, France
- †. Now at: Laboratoire de Physique des Solides, UMR 8502, Université Paris Sud, 91405 Orsay, France
- ††. Now at: MMN, CNRS, ESPCI Paris-Tech, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France

1. Surfactant properties

Table 1 lists the properties of the surfactants we used in the experiments, such as their carbon chain length N_C , their ionic nature, the value of the critical micellar concentration cmc and the value of the surface tension of a solution containing a concentration of surfactants greater than the cmc . Data were compiled from various sources in the literature¹⁻⁷. These surfactants were bought new before each experimental run to avoid ageing effects.

Name	Formula	Charge	Carbon chain length N_C	Critical micelle concentration in water, cmc	Surface tension with air above the cmc , γ_{cmc}
				10^{-3} M	10^{-3} N.m ⁻¹
Hexadecyltrimethylammonium chloride	C ₁₆ H ₃₃ N(CH ₃) ₃ Cl	Cationic	16	1.6	41
Tetradecyltrimethylammonium bromide	C ₁₄ H ₂₉ N(CH ₃) ₃ Br	Cationic	14	3.6	39.5
Dodecyltrimethylammonium bromide	C ₁₂ H ₂₅ N(CH ₃) ₃ Br	Cationic	12	15	39
Decyltrimethylammonium bromide	C ₁₀ H ₂₁ N(CH ₃) ₃ Br	Cationic	10	65	39.5
Dodecyltrimethylammonium chloride	C ₁₄ H ₂₉ N(CH ₃) ₃ Cl	Cationic	12	20	44
Sodium dodecyl sulphate	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	Anionic	12	8.2	39.5
Sodium decyl sulphate	C ₁₀ H ₂₁ SO ₄ Na	Anionic	10	33	40
Sodium octyl sulphate	C ₈ H ₁₇ SO ₄ Na	Anionic	8	133	40.5

2. The spreading of droplets of surfactant solutions on water

Movie M1 shows what happens when a drop of an aqueous solution of dishwashing liquid (1 volume of dishwashing liquid for 9 volumes of water) is released on the surface of a container (lateral size 150×10^{-3} m) of pure water covered in pepper powder. The particles are entrained towards the edges of the bowl, and remain there.

Movie M2 shows what happens when a drop of an aqueous solution containing

water-soluble surfactants (sodium dodecyl sulphate ($C_{12}NaSO_4$), concentration $[C_{12}NaSO_4] = 41 \times 10^{-3}$ M) is released on the surface of a bowl of pure water covered in pepper powder. The displacement of the grains is now finite. The grains are also seen to move back towards the location where the droplet was deposited.

3. Continuous injection of a solution of water-soluble surfactants containing tracers at the air/water interface

Movie M3 shows a side view from a typical experiment we performed by injecting continuously a solution of sodium dodecyl sulphate ($C_{12}NaSO_4$, concentration $[C_{12}NaSO_4] = 260 \times 10^{-3}$ M) seeded with tracers (olive oil droplets, $D_d \approx 10^{-5}$ m) at a molar flow rate $Q_a = 0.69 \times 10^{-6}$ mol.s⁻¹. The movie shows the three flow regions, *i.e.* the source, the transparent zone, and the outer zone. The vortical structures are also seen growing in the outer region. Fig. 1b is extracted from this movie. The movie is accelerated 2.5 times.

4. Argument for the passiveness of the tracers

To assess the passiveness of the tracers, we give here an estimate of the Stokes number St of the oil droplets. This number compares the inertia of a particle to the viscous drag it experiences from the surrounding flow. In the case considered here, the Stokes number is defined as :

$$St = \frac{\rho_o u_{\max} D_d^2}{18 \eta_L r_t} \quad (1)$$

with $\rho_o = 920$ kg.m⁻³ the density of oil, $u_{\max} = 0.5$ m.s⁻¹ a typical value for the speed of the flow, $D_d = 10^{-5}$ m the diameter of the oil droplets, $\eta_L = 10^{-3}$ Pa.s the viscosity of water and $r_t = 10^{-2}$ m the radius of the transparent zone. For our experiments, $St \sim 10^{-4} \ll 1$. Hence the particles respond very quickly to the surrounding flow and thus they act as excellent tracers.

Moreover a comparison between the flow visualized with emulsions formed of 1/3 surfactant solution (sodium dodecyl sulfate ($C_{12}NaSO_4$), $[C_{12}NaSO_4] = 260 \times 10^{-3}$ M) and 2/3 olive oil similar to the solutions we used in our experiments (**Figure S1a**) and the flow obtained by injecting a solution containing surfactants only and visualized using manually seeded jojoba wax beads (diameter 2×10^{-5} m $< D_j < 6 \times 10^{-5}$ m, density $d \approx 900$ kg.m⁻³, **Figure S1b**) shows that the extent of the transparent area does not depend on the kind of tracers we used. The white circle on **Figure S1b** denotes the size of the transparent zone measured on **Figure S1a**, which corresponds to the location where the vortical structures start to expand. As one can see, the circle in **Figure S1b** remains particle-free indicating that the size of the transparent zone is not influence by the nature of the tracers. The surfactant flow rate is the same for both systems, $Q_a = 0.28 \times 10^{-6}$ mol.s⁻¹, and pictures are taken at the same time after injection, $t = 33$ s. The structure of the flow is obtained in a single shot using the emulsion, while we had to sum 20 pictures to obtain the same information from the experiments with jojoba particles. We note that we tested other oils (dodecane, silicone oil,...) and we even used a foam instead of an emulsion, following the bubbles to measure the extent of the flow. In all cases we obtained identical results.

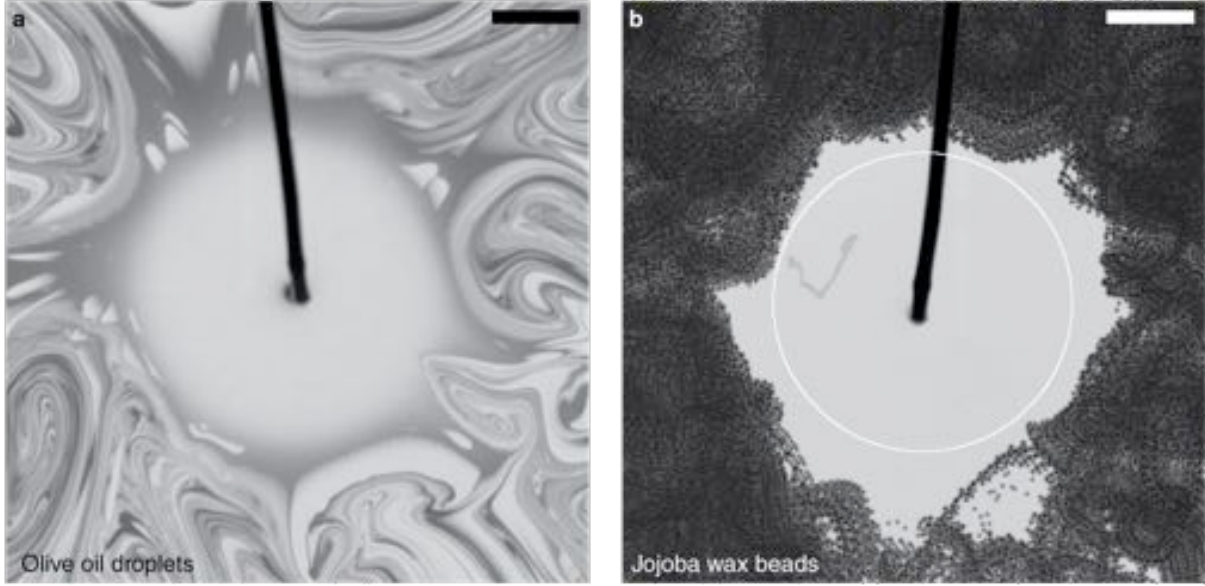


Figure S1: Testing the influence of the nature of the tracers. (a) Olive oil droplets as tracers. (b) Jojoba wax particles. Tests done with a solution of $C_{12}NaSO_4$ ($[C_{12}NaSO_4] = 0.26$ M) injected at a rate $Q_a = 0.28 \times 10^{-6}$ mol.s $^{-1}$.

5. The influence of tracer packing on the radius of the transparent zone

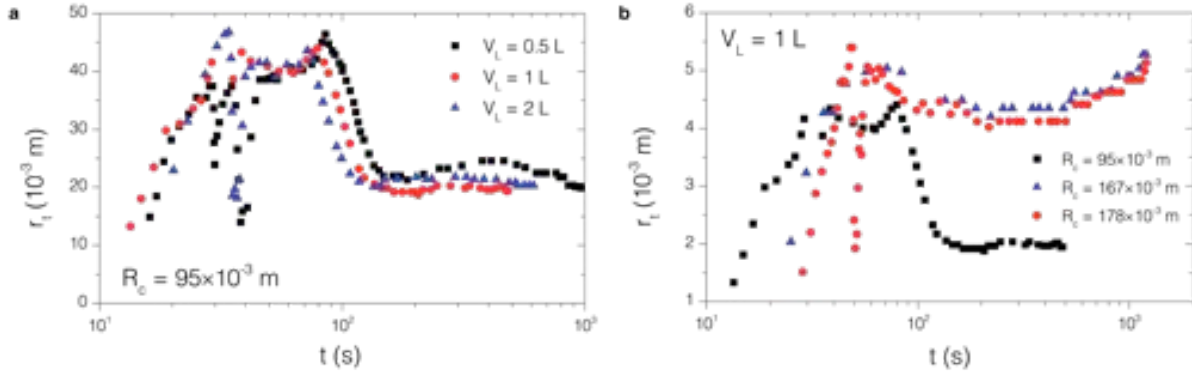


Figure S2: The radius r_t of the transparent zone is a function of time. In the experiments presented in the main text of the paper, we noticed that r_t decreased after a time on the order of 100 s. Although this decrease could be attributed to an increase of the concentration of surfactants in the layer of water, a calculation shows that the surfactant concentration at the time of decrease is too small ($c = 10^{-2}$ cmc for $C_{16}TAC$, the surfactant with the lowest cmc) to induce a change of interfacial tension significant enough to modify the magnitude of the Marangoni stress. The decrease of the radius comes from the increase of the concentration of tracers at the interface. Indeed, for layers of constant area but different volumes V_L and identical molar flow rates Q_a of a given surfactant, the radius r_t starts to decrease at the same time independently of V_L (Figure S2a). Note that the thickness of the layer influences the kind of flow we observed when it becomes much thinner than 10^{-2} m. In contrast, a change of the size R_c of the air/water interface at constant volume leads to a significant change of the time at which decrease is observed

(Figure S2b). For the largest interfaces, we did not even observe a decrease as sharp as the one we noticed for the smallest container. This result implies that it is the coverage in tracers of the interface that matters to understand the decrease in radius observed at short times.

6. The radius of the transparent zone as a function of time and concentration

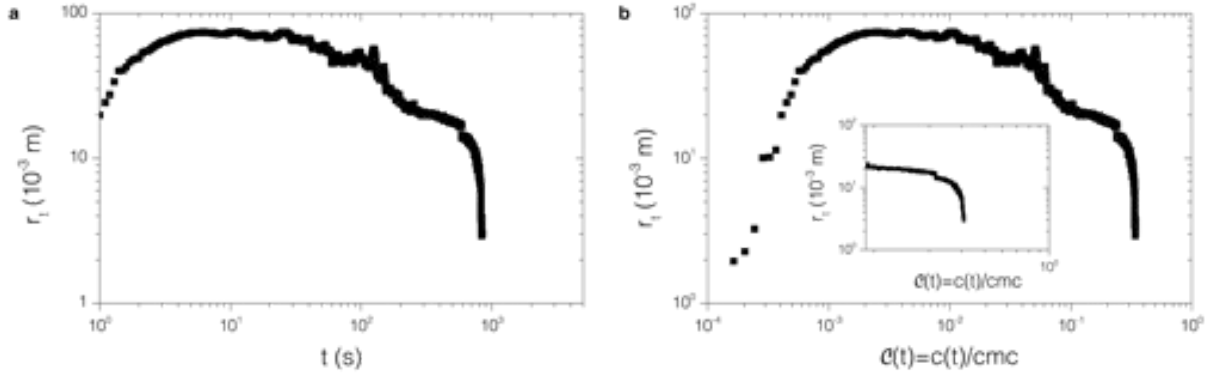


Figure S3: (a) As we mentioned in section 5, the size of transparent zone decreases first because of the packing of the tracers on the interface: this phenomenon occurs here around $t = 100$ s. At very long times, here $t \sim 500$ s, the radius r_t of the transparent zone formed during the spreading of the surfactants with the longest chain we used (hexadecyltrimethylammonium chloride, $C_{16}TAC$) decreases a second time, more sharply. (b) As we know the surfactant molar flow rate Q_a , we can compute the average concentration c of surfactants of the ultra-pure layer at time t : $c = Q_a t / V_L$. Then we rescale c by the critical micellar concentration cmc of the surfactants, equal to 1.6×10^{-3} M for $C_{16}TAC$. The radius r_t decreases much faster when $c > 0.2 cmc$, a concentration above which the interfacial tension of solutions of the same surfactants starts to decrease faster as the concentration of surfactants is increased¹. This result indicates that the decrease of r_t observed at long times is related to a decrease of the magnitude of the difference between the interfacial tension of the layer of water, that now contains surfactants, and the solution of surfactants being injected.

7. Measurement of the velocity field

Movie 4 is an example of the movies we used to measure the velocity field in the transparent zone and its close surroundings. The experiments was carried with a aqueous solution containing 260 mM sodium decyl sulphate ($C_{10}NaSO_4$) seeded with olive oil droplets. The surfactant molar flow rate is $Q_a = 0.78 \times 10^{-6} \text{ mol.s}^{-1}$. The tracers can clearly be seen.

8. Estimate of the prefactor B in equation 2 of the paper.

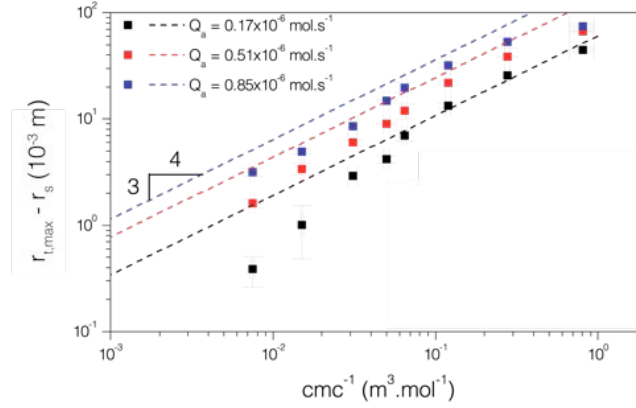


Figure S4: To go further in the comparison between Eq. 7 and the experimental data, we estimated Eq. 7 using realistic values of the parameters that it involves (dashed lines on the graph) and compared it to the experimental data. This comparison allowed us to estimate the prefactor B . As the graph shows, the estimates of Eq. 7 are not too different from the data, with a value of B on the order of 1. We attribute the discrepancy to the use of an approximate value for the bulk diffusion constant D .

9. The influence of viscosity on the radius of the transparent zone

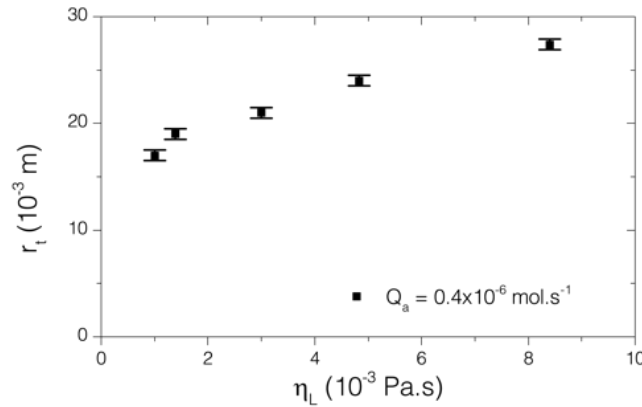


Figure S5: Eq. 7 predicts that the radius of the transparent zone should increase with an increase of the viscosity η_L of the fluid forming the layer. We tested this prediction by adding glycerol to both the layer and the continuous phase of the emulsion. From the results of Fig. 2c in the paper, we know that a change in the formulation of the emulsion (such as adding more oil, and hence changing the viscosity of the emulsion) does not change the value taken by the radius of the transparent zone for equal surfactant molar flow rates. In contrast, the data presented here show that an increase of the viscosity of the layer at constant flow rate and with identically formulated emulsions leads to an increase of the radius r_t of the transparent zone. These results thus support the fact that our model captures very well the physics of the Marangoni flow induced by

hydrosoluble surfactants over thick layers very well. Data obtained with an aqueous solution of sodium dodecyl sulfate ($C_{12}NaSO_4$, $[C_{12}NaSO_4] = 120 \text{ mM}$) at a molar flow rate $Q_a = 0.4 \times 10^{-6} \text{ mol.s}^{-1}$.

10. References

1. Mukerjee, P., & Mysels, K. J. *Critical micelle concentration of aqueous surfactant systems*, NSRDS-NBS 36, Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand. (U. S.), Washington, D.C. (1971).
2. Yamanaka, M., Amano, T., Ikeda, N., Aratono, M., & Motomura, K. Miscibility of dodecyltrimethylammonium bromide and dodecyltrimethylammonium chloride in surface-adsorbed film and micelle. *Colloid & Polymer Sci.* **270**, 682–686 (1992).
3. Yacilla, M. T., Herrington, K. L., Brasher, L. L., Kaler, E. W., Chiruvolu, S., & Zasadzinski, J. A. Phase behavior of aqueous mixtures of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and sodium octyl sulfate (SOS) *J. Phys. Chem.* **100**, 5874–5879 (1996).
4. Hayami, Y., Ichikawa, H., Someya, A., Aratono, M., & Motomura, K. Thermodynamic study on the adsorption and micelle formation of long chain alkyltrimethylammonium chlorides. *Colloid Polymer Sci.* **276**, 595–600 (1998).
5. Bergeron, V. Disjoining pressures and film stability of alkyltrimethylammonium bromide foam films. *Langmuir* **13**, 3474–3482 (1997).
6. Rosen, M. J. *Surfactants and Interfacial Phenomena* (3rd ed.), Wiley-Interscience, Hoboken, NJ (2004).
7. Para, G., Jarek, E., & Warszynski, P. The surface tension of aqueous solutions of cetyltrimethylammonium cationic surfactants in presence of bromide and chloride counterions, *Colloid Surface A* **261**, 65–73 (2005).

Bibliographie

- [1] P.G. De Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quéré. *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Belin, 2002.
- [2] J.W. Gibbs. *On the Equilibrium of Heterogeneous Substances, volume 3*. Transactions of the Connecticut Academy of Art and Sciences, 1878.
- [3] Antonin Marchand. *Mouillage statique et dynamique : Influences géométriques aux échelles moléculaires*. PhD thesis, Université Paris 7, 2011.
- [4] Antonin Marchand, Joost H. Weijs, Jacco H. Snoeijer, and Bruno Andreotti. Why is surface tension a force parallel to the interface? *American Journal of Physics*, 79(10) :999–1008, 2011.
- [5] M. E. R. Shanahan and A. Carre. Viscoelastic dissipation in wetting and adhesion phenomena. *Langmuir*, 11(4) :1396–1402, 1995.
- [6] Didier Long, Armand Ajdari, and Ludwik Leibler. Static and dynamic wetting properties of thin rubber films. *Langmuir*, 12(21) :5221–5230, 1996.
- [7] Antonin Marchand, Siddhartha Das, Jacco H. Snoeijer, and Bruno Andreotti. Contact angles on a soft solid : From young’s law to neumann’s law. *Phys. Rev. Lett.*, 109 :236101, Dec 2012.
- [8] Fernando Bresme and Nicholas Quirke. Computer simulation studies of liquid lenses at a liquid-liquid interface. *The Journal of Chemical Physics*, 112(13) :5985–5990, 2000.
- [9] G. I. Taylor and D. H. Michael. On making holes in a sheet of fluid. *Journal of Fluid Mechanics*, 58 :625–639, 5 1973.
- [10] C. Redon, F. Brochard-Wyart, and F. Rondelez. Dynamics of dewetting. *Phys. Rev. Lett.*, 66 :715–718, Feb 1991.
- [11] Francoise Brochard Wyart, Pascal Martin, and Claude Redon. Liquid/liquid dewetting. *Langmuir*, 9(12) :3682–3690, 1993.
- [12] P. Martin, A. Buguin, and F. Brochard-Wyart. Bursting of a liquid film on a liquid substrate. *EPL (Europhysics Letters)*, 28(6) :421, 1994.
- [13] Xavier Noblin. *Mouillage et dé mouillage inertiels : triplons, flaques vibrées et ondes de chocs*. PhD thesis, Université Paris 6, 2004.
- [14] P. Lambooy, K. C. Phelan, O. Haugg, and G. Krausch. Dewetting at the liquid-liquid interface. *Phys. Rev. Lett.*, 76 :1110–1113, Feb 1996.
- [15] R.A. Segalman and P.F. Green. Dynamics of rims and the onset of spinodal dewetting at liquid/liquid interfaces. *Macromolecules*, 32(3) :801–807, 1999.
- [16] Günter Reiter. Dewetting of thin polymer films. *Phys. Rev. Lett.*, 68 :75–78, Jan 1992.
- [17] M. Sferrazza, C. Xiao, R. A. L. Jones, D. G. Bucknall, J. Webster, and J. Penfold. Evidence for capillary waves at immiscible polymer/polymer interfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 78 :3693–3696, May 1997.
- [18] M. Sferrazza, M. Heppenstall-Butler, R. Cubitt, D. Bucknall, J. Webster, and R. A. L. Jones. Interfacial instability driven by dispersive forces : The early stages of spinodal dewetting of a thin polymer film on a polymer substrate. *Phys. Rev. Lett.*, 81 :5173–5176, Dec 1998.
- [19] A. Pototsky, M. Bestehorn, D. Merkt, and U. Thiele. Alternative pathways of dewetting for a thin liquid two-layer film. *Phys. Rev. E*, 70 :025201, Aug 2004.

- [20] L.S. Fisher and A.A. Golovin. Nonlinear stability analysis of a two-layer thin liquid film : Dewetting and autophobic behavior. *Journal of Colloid and Interface Science*, 291(2) :515 – 528, 2005.
- [21] Chien-Hsiang Chang and Elias I. Franses. Adsorption dynamics of surfactants at the air/water interface : a critical review of mathematical models, data, and mechanisms. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 100(0) :1 – 45, 1995.
- [22] Vance Bergeron. Disjoining pressures and film stability of alkyltrimethylammonium bromide foam films. *Langmuir*, 13(13) :3474–3482, 1997.
- [23] J. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, London, 1985.
- [24] K. Holmberg, B. Jönsson, B. Kronberg, and B. Lindman. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solutions*. John Wiley & Sons, Ltd, 2002.
- [25] B. Cabane and S. Hénon. *Liquides, solutions, dispersions, émulsions et gels*. Belin, 2003.
- [26] D.F. Evans and H. Wennerström. *The Colloidal Domain*. Wiley, 1994.
- [27] W.C. Griffin. Calculation of hlb values of non-ionic surfactants. *Soc. Cosmet. Chem.*, 1954.
- [28] J.T. Davies and E.K. Rideal. *Interfacial Phenomena*. Academic Press, 1961.
- [29] Carlo Marangoni. Sul principio della viscosità superficiale dei liquidi stabilito dalsig. j. plateau. *Il Nuovo Cimento Series 2*, 5-6(1) :239–273, 1871.
- [30] Eric P Schokker, Martin A Bos, Alma J Kuijpers, Marlies E Wijnen, and Pieter Walstra. Spreading of oil from protein stabilized emulsions at air/water interfaces. *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, 26(4) :315 – 327, 2002.
- [31] Ton van Vliet Natalie E Hotrum, Martien A Cohen Stuart and George A van Aken. Spreading of partially crystallized oil droplets on an air/water interface. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 240(13) :83 – 92, 2004.
- [32] R. Karlsson. Moving-wall-driven flows in nanofluidic systems. *Langmuir*, 18 :4186–4190, 2002.
- [33] P. G. Dommersnes, O. Orwar, F. Brochard-Wyart, and J. F. Joanny. Marangoni transport in lipid nanotubes. *EPL*, 70 :271–277, 2005.
- [34] F. Leal-Calderon, V. Schmitt, and J. Bibette. *Emulsion science : basic principles*. Springer, 2007.
- [35] Isabelle Cantat, Sylvie Cohen-Addad, Florence Elias, François Graner, Reinhard Höhler, Olivier Pitois, Florence Rouyer, and Arnaud Saint-Jalmes. *Les Mousses : structure et dynamique*. Belin, August 2010.
- [36] R.M. Harshey. Bacterial motility on a surface : many ways to a common goal. *Annu. Rev. Microbiol.*, 57 :249, 2003.
- [37] T. Eisner, M. Eisner, and M. Siegler. *Secret Weapons : Defense of Insects, Spiders, Scorpions, and Other Many-Legged Creatures*. Belknap Harvard, Cambridge, Massachusetts, and London, England., 2005.
- [38] J.W.M. Bush and D.L. Hu. Walking on water : Biocomotion at the interface. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 38(1) :339–369, 2006.
- [39] E. Lauga and A.M.J. Davis. Viscous marangoni propulsion. *J. Fluid Mech.*, 705 :120–133, 2012.
- [40] A. H. Jobe. Pulmonary surfactant therapy. *New Engl. J. Med.*, 15 :328, 1993.
- [41] J B Grotberg. Pulmonary flow and transport phenomena. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 26(1) :529–571, 1994.
- [42] G.T. Barnes. The potential for monolayers to reduce the evaporation of water from large water storages. *Agricultural Water Management*, 95(4) :339 – 353, 2008.
- [43] M. A. Herzig, G. T. Barnes, and I. R. Gentle. Improved spreading rates for monolayers applied as emulsions to reduce water evaporation. *J. Colloid Interface Sci.*, 357 :239, 2011.
- [44] O. E. Jensen and J. B. Grotberg. Insoluble surfactant spreading on a thin viscous film : shock evolution and film rupture. *Journal of Fluid Mechanics*, 240 :259–288, 7 1992.
- [45] M. R. E. Warner, R. V. Craster, and O. K. Matar. Fingering phenomena associated with insoluble surfactant spreading on thin liquid films. *Journal of Fluid Mechanics*, 510 :169–200, 7 2004.
- [46] Donald P. Gaver and James B. Grotberg. Droplet spreading on a thin viscous film. *Journal of Fluid Mechanics*, 235 :399–414, 2 1992.

- [47] M. S. Borgas and J. B. Grotberg. Monolayer flow on a thin film. *Journal of Fluid Mechanics*, 193 :151–170, 8 1988.
- [48] Myroslava Hanyak, David K. N. Sinz, and Anton A. Darhuber. Soluble surfactant spreading on spatially confined thin liquid films. *Soft Matter*, 8 :7660–7671, 2012.
- [49] A.D. Dussaud, O.K. Matar, and S.M. Troian. Spreading characteristics of an insoluble surfactant film on a thin liquid layer : comparison between theory and experiment. *Journal of Fluid Mechanics*, 544 :23–51, 12 2005.
- [50] K.S. Lee and V.M. Starov. Spreading of surfactant solutions over thin aqueous layers at low concentrations : Influence of solubility. *Journal of Colloid and Interface Science*, 329(2) :361 – 365, 2009.
- [51] O. E. Jensen and J. B. Grotberg. The spreading of heat or soluble surfactant along a thin liquid film. *Physics of Fluids A : Fluid Dynamics (1989-1993)*, 5(1) :58–68, 1993.
- [52] D. Halpern and J. B. Grotberg. Dynamics and transport of a localized soluble surfactant on a thin film. *Journal of Fluid Mechanics*, 237 :1–11, 4 1992.
- [53] Donald P. Gaver and James B. Grotberg. The dynamics of a localized surfactant on a thin film. *Journal of Fluid Mechanics*, 213 :127–148, 4 1990.
- [54] B. D. Edmonstone, R. V. Craster, and O. K. Matar. Surfactant-induced fingering phenomena beyond the critical micelle concentration. *Journal of Fluid Mechanics*, 564 :105–138, 10 2006.
- [55] S. M. Troian, X. L. Wu, and S. A. Safran. Fingering instability in thin wetting films. *Phys. Rev. Lett.*, 62 :1496–1499, Mar 1989.
- [56] Omar K. Matar and Sandra M. Troian. Spreading of a surfactant monolayer on a thin liquid film : Onset and evolution of digitated structures. *Chaos : An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science*, 9(1) :141–153, 1999.
- [57] S. M. Troian, E. Herbolzheimer, and S. A. Safran. Model for the fingering instability of spreading surfactant drops. *Phys. Rev. Lett.*, 65 :333–336, Jul 1990.
- [58] O. K. Matar and R. V. Craster. Dynamics of surfactant-assisted spreading. *Soft Matter*, 5 :3801–3809, 2009.
- [59] B. Frank and S. Garoff. Origins of the complex motion of advancing surfactant solutions. *Langmuir*, 11(1) :87–93, 1995.
- [60] M. R. E. Warner, R. V. Craster, and O. K. Matar. Dewetting of ultrathin surfactant-covered films. *Physics of Fluids (1994-present)*, 14(11) :4040–4054, 2002.
- [61] A. Hamraoui, M. Cachile, C. Poulard, and A.M. Cazabat. Fingering phenomena during spreading of surfactant solutions. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 250(1 ?3) :215 – 221, 2004. In honour of the 250th volume of Colloid and Surfaces A and the 25th Anniversary of the International Association of Colloid and Interface Scientists (IACIS).
- [62] Anuj Chauhan, Tatiana F. Svitova, and C.J. Radke. A sorption-kinetic model for surfactant-driven spreading of aqueous drops on insoluble liquid substrates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 222(2) :221 – 232, 2000.
- [63] Roman Stocker and John W. M. Bush. Spontaneous oscillations of a sessile lens. *Journal of Fluid Mechanics*, 583 :465–475, 7 2007.
- [64] George Karapetsas, Richard V. Craster, and Omar K. Matar. Surfactant-driven dynamics of liquid lenses. *Physics of Fluids (1994-present)*, 23(12) :–, 2011.
- [65] D. G. Suci, Octavian Smigelschi, and Eli Ruckenstein. Some experiments on the marangoni effect. *AIChE Journal*, 13(6) :1120–1124, 1967.
- [66] D. G. Suci, Octavian Smigelschi, and Eli Ruckenstein. On the structure of dissolving thin liquid films. *AIChE Journal*, 15(5) :686–689, 1969.
- [67] E. Ruckenstein, O. Smigelschi, and D.G. Suci. A steady dissolving drop method for studying the pure marangoni effect. *Chemical Engineering Science*, 25(8) :1249 – 1254, 1970.
- [68] A. Mizev. Influence of an adsorption layer on the structure and stability of surface tension driven flows. *Physics of Fluids (1994-present)*, 17(12) :–, 2005.

- [69] A. Mizev, A. Trofimenko, D. Schwabe, and A. Viviani. Instability of marangoni flow in the presence of an insoluble surfactant. experiments. *The European Physical Journal Special Topics*, 219(1) :89–98, 2013.
- [70] A.I. Mizev and A.I. Trofimenko. Effect of an insoluble surfactant film on the stability of the concentration-driven marangoni flow. *Fluid Dynamics*, 49(1) :26–36, 2014.
- [71] Samantha Manning-Benson, Colin D. Bain, and Richard C. Darton. Measurement of dynamic interfacial properties in an overflowing cylinder by ellipsometry. *Journal of Colloid and Interface Science*, 189(1) :109 – 116, 1997.
- [72] Samantha Manning-Benson, Stephen R. W. Parker, Colin D. Bain, and Jeffrey Penfold. Measurement of the dynamic surface excess in an overflowing cylinder by neutron reflection. *Langmuir*, 14(5) :990–996, 1998.
- [73] C.J.W. Breward, R.C. Darton, P.D. Howell, and J.R. Ockendon. The effect of surfactants on expanding free surfaces. *Chemical Engineering Science*, 56(8) :2867 – 2878, 2001.
- [74] Dimitrina S. Valkovska, Gemma C. Shearman, Colin D. Bain, Richard C. Darton, and Julian Eastoe. Adsorption of ionic surfactants at an expanding air-water interface. *Langmuir*, 20(11) :4436–4445, 2004. PMID : 15969150.
- [75] Colin D. Bain. The overflowing cylinder sixty years on. *Advances in Colloid and Interface Science*, 144(12) :4 – 12, 2008. Designer Molecules for Interfacial Activity, in honour of Alan R. Pitt.
- [76] José Federico Hernández-Sánchez, Antonin Eddi, and J.H. Snoeijer. Marangoni spreading due to a localized alcohol supply on a thin water film. *Under consideration for publication in Journal of Fluid Mechanics*, 2014.
- [77] Satoshi Nakata, Masahiro I. Kohira, and Yuko Hayashima. Mode selection of a camphor boat in a dual-circle canal. *Chemical Physics Letters*, 322(5) :419 – 423, 2000.
- [78] Yuko Hayashima, Masaharu Nagayama, and Satoshi Nakata. A camphor grain oscillates while breaking symmetry. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(22) :5353–5357, 2001.
- [79] Masahiro I. Kohira, Yuko Hayashima, Masaharu Nagayama, and Satoshi Nakata. Synchronized self-motion of two camphor boats. *Langmuir*, 17(22) :7124–7129, 2001.
- [80] Nobuhiko J. Suematsu, Satoshi Nakata, Akinori Awazu, and Hiraku Nishimori. Collective behavior of inanimate boats. *Phys. Rev. E*, 81 :056210, May 2010.
- [81] Rachita Sharma, Suk Tai Chang, and Orlin D. Velez. Gel-based self-propelling particles get programmed to dance. *Langmuir*, 28(26) :10128–10135, 2012.
- [82] Yasuhiro Ikezoe, Gosuke Washino, Susumu Kitagawa, and Hiroshi Matsui. Autonomous motors of a metal-organic framework powered by reorganization of self-assembled peptides at interfaces. *Nature Materials*, 11 :1081–1085, 2012.
- [83] Laurent Courbin and Franck Artzner. Artificial motors : Peptide-powered boats. *Nature Materials*, 11 :1008–1009, 2012.
- [84] Yutaka Sumino, Nobuyuki Magome, Tsutomu Hamada, and Kenichi Yoshikawa. Self-running droplet : Emergence of regular motion from nonequilibrium noise. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :068301, Feb 2005.
- [85] Yong-Jun Chen, Yuko Nagamine, and Kenichi Yoshikawa. Self-propelled motion of a droplet induced by marangoni-driven spreading. *Phys. Rev. E*, 80 :016303, Jul 2009.
- [86] Natsuhiko Yoshinaga, Ken H. Nagai, Yutaka Sumino, and Hiroyuki Kitahata. Drift instability in the motion of a fluid droplet with a chemically reactive surface driven by marangoni flow. *Phys. Rev. E*, 86 :016108, Jul 2012.
- [87] Ken Nagai, Yutaka Sumino, Hiroyuki Kitahata, and Kenichi Yoshikawa. Mode selection in the spontaneous motion of an alcohol droplet. *Phys. Rev. E*, 71 :065301, Jun 2005.
- [88] Ken H. Nagai, Fumi Takabatake, Yutaka Sumino, Hiroyuki Kitahata, Masatoshi Ichikawa, and Natsuhiko Yoshinaga. Rotational motion of a droplet induced by interfacial tension. *Phys. Rev. E*, 87 :013009, Jan 2013.
- [89] Keyvan Piroird, Christophe Clanet, and David Quere. Detergency in a tube. *Soft Matter*, 7 :7498–7503, 2011.

- [90] Véronique Pimienta, Michèle Brost, Nina Kovalchuk, Stefan Bresch, and Oliver Steinbock. Complex shapes and dynamics of dissolving drops of dichloromethane. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(45) :10728–10731, 2011.
- [91] H. Linke, B. J. Alemán, L. D. Melling, M. J. Taormina, M. J. Francis, C. C. Dow-Hygelund, V. Narayanan, R. P. Taylor, and A. Stout. Self-propelled leidenfrost droplets. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :154502, Apr 2006.
- [92] Dan Soto. *Non-wetting drops : from impacts to self-propulsion*. PhD thesis, Université Paris 6, 2014.
- [93] J. B. Brzoska, F. Brochard-Wyart, and F. Rondelez. Motions of droplets on hydrophobic model surfaces induced by thermal gradients. *Langmuir*, 9(8) :2220–2224, 1993.
- [94] O.D. Velev, B.G. Prevo, and K.H. Bhatt. On-chip manipulation of free droplets. *Nature*, 426(6966) :515–516, 2003.
- [95] A. Diguët, R.M. Guillermic, N. Magome, A. Saint-Jalmes, Y. Chen, K. Yoshikawa, and D. Baigl. Photomanipulation of a droplet by the chromocapillary effect. *Angewandte Chemie*, 121(49) :9445–9448, 2009.
- [96] Martin M. Hanczyc, Taro Toyota, Takashi Ikegami, Norman Packard, and Tadashi Sugawara. Fatty acid chemistry at the oil-water interface : Self-propelled oil droplets. *Journal of the American Chemical Society*, 129(30) :9386–9391, 2007.
- [97] Taro Toyota, Naoto Maru, Martin M. Hanczyc, Takashi Ikegami, and Tadashi Sugawara. Self-propelled oil droplets consuming fuel surfactant. *Journal of the American Chemical Society*, 131(14) :5012–5013, 2009.
- [98] C. Carnero Ruiz, L. Díaz ?López, and J. Aguiar. Micellization of sodium dodecyl sulfate in glycerol aqueous mixtures. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 29(2) :266–273, 2008.
- [99] I.M. Umlong and K. Ismail. Micellization behaviour of sodium dodecyl sulfate in different electrolyte media. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 299(13) :8 – 14, 2007.
- [100] M. Labousse and J.W.M. Bush. The hydraulic bump : The surface signature of a plunging jet. *Phys. of Fluids*, 25 :094104, 2013.
- [101] M. Labousse and J.W.M. Bush. Polygonal instabilities on interfacial vorticities. *Europhysics Letters - À paraître*, 2015.
- [102] N. M. van Os. *Nonionic Surfactants : Organic Chemistry*. CRC Press, 1997.
- [103] S. V. Ahir, P. G. Petrov, and E. M. Terentjev. Rheology at the phase transition boundary : 2. hexagonal phase of triton x100 surfactant solution. *Langmuir*, 18(24) :9140–9148, 2002.